Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

173. BAND, 3. HEFT

MIT 20 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 3. MÄRZ 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 173 **Inhaltsverzeichnis** Heft 3

Originalabhandlungen

Seite

Bartušek, M., Die direkte jodometrische Bestimmung von Hydroxylamin 193

Pande, C. S., and T. S. Srivastava, Analytical Aspects of some Organic Acids. Part V. Back Titration Procedures for the Determination of Aluminium, Zirconium, and Thorium with Iron(III) Solution and 2-Hydroxy-3-Naphthoic Acid as Indicator . 195

Grasshoff, K., und H. Hahn, Über das polarographische Verhalten der Heteropolysäuren des Molybdäns. II. Mitteilung. Über eine polarographische Methode zur Bestimmung des Siliciums in Aluminiumlegierungen. Mit 7 Textabbildungen . . 198

Laub, H., Trennung verschiedener Anionen durch Papierchromatographie. Mit 1 Textabbildung 208

Umland, F., W. Hoffmann und K.-U. Meckenstock, Über die Verteilung von Metall-8-hydroxychinolinverbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln. VI. Untersuchungen über die Oxinatokomplexe von Beryllium, Strontium und Barium. Mit 9 Textabbildungen 211

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für analytische Chemie der Universität Brno (Brünn)
(Tschechoslowakei)

Die direkte jodometrische Bestimmung von Hydroxylamin

Von
Miloš Bartušek

(Eingegangen am 15. Juni 1959)

Die schon oft vorgeschlagene jodometrische Bestimmung von Hydroxylamin leidet daran, daß die Jod-Hydroxylaminreaktion nicht quantitativ nach einer einzigen Reaktionsgleichung verläuft, sondern je nach den Versuchsbedingungen einen mehr oder weniger komplizierten Verlauf nimmt. Die Hauptumsetzung entspricht immer der Gleichung

$$2\,NH_2OH + 2\,J_2 = N_2O + 4\,H^+ + 4\,J^- + H_2O. \qquad (1)$$

Diese Gleichung wird auch den Berechnungen zugrundegelegt. Die Genauigkeit ist aber wegen der Nebenreaktionen meist gering. In schwach saurer Lösung wirkt Jod auf Hydroxylamin nur sehr langsam ein[7]. In schwach alkalischem Gebiet ist die Reaktionsgeschwindigkeit ausreichend, die Resultate fallen aber nach den Angaben in der Literatur[1,2,5] und auch nach eigenen Versuchen in Lösungen von Natriumacetat, Natriumhydrogencarbonat oder Borax infolge geringer Nitritbildung[2] zu hoch aus. Der Mehrverbrauch an Jod unterbleibt zum großen Teil, wenn man die Lösung erst nach dem Jodzusatz alkalisch macht[2]. Die meisten Autoren arbeiten so, daß sie einen Jodüberschuß zugeben und den unverbrauchten Jodrest nach dem Reaktionsablauf zurücktitrieren.

Unsere Versuche gingen nun dahin, ein direktes Titrationsverfahren auszuarbeiten, das weniger Zeit erfordern würde als die indirekte Arbeitsweise. In neuerer Zeit hat Anziani[1] die direkte Titration von Hydroxylamin mit Jodlösung in Phosphatpuffer vorgeschlagen, doch sind die Resultate nicht gut reproduzierbar. Wir versuchten, die direkte Titration mit Jodlösung in Gegenwart von schwer löslichen basischen Oxyden oder Carbonaten durchzuführen. Sie sollten die nach Gl. (1) entstehenden Wasserstoffionen abfangen, ohne der Lösung von vornherein eine zu stark alkalische Reaktion zu erteilen. Versuche mit ZnO oder $CaCO_3$ führten nicht zum Ziel. Dagegen erwies sich Magnesiumoxyd als gut brauchbar. Man muß nur sofort nach Zugabe von MgO titrieren, damit der Zerfall von Hydroxylamin in alkalischem Medium[4] verhindert

wird. Bei sehr langsamer Titration erhielten wir infolge des Zerfalles niedrigere Ergebnisse. Bei allzu rascher Zugabe von Jod wird umgekehrt etwas zuviel davon verbraucht, wahrscheinlich bilden sich Spuren von Nitrit. Die Methode ist für Mengen von 5—30 mg $NH_2OH \cdot HCl$ geeignet. Bei Gehalten über 30 mg ist die Titration langwierig, und die Ergebnisse fallen zu niedrig aus. Die Tabelle zeigt die Ergebnisse einer Anzahl von Titrationen. Die Gehaltsbestimmung der Hydroxylaminlösung erfolgte nach dem Verfahren von Raschig[6].

Tabelle

Milligramm $NH_2OH \cdot HCl$				Δ %
gegeben	gefunden			
6,84	7,13	7,01	7,07	+3,4
10,27	10,52	10,34	10,52	+1,9
13,69	13,30	13,54	13,72	−1,2
17,11	16,87	16,90	16,73	−1,6
20,54	20,49	20,13	19,97	−1,7
23,96	23,52	23,33	23,68	−1,9
27,38	26,78	26,72	27,05	−1,9
68,46	65,59	65,89		−4,0

Arbeitsvorschrift

Zur Hydroxylaminlösung in 50 ml Wasser werden einige Tropfen Stärkelösung und eine Messerspitze (etwa 0,1 g) MgO gegeben. Man titriert tropfenweise mit neutraler 0,1 n Jodlösung unter sorgfältigem Rühren. Weitere Tropfen Jodlösung werden jeweils erst nach dem Verschwinden der Färbung des Indicators zugegeben. Anfangs verläuft die Entfärbung augenblicklich, am Ende muß man nach jedem Tropfen Jodlösung 5 sec warten. Im Äquivalenzpunkt bleibt die durch einen Tropfen Jodlösung hervorgerufene Färbung des Indicators etwa 20 sec unverändert bestehen. Die Färbung wird dann allmählich schwächer und verschwindet nach $^1/_2$ Std vollständig. 1 ml 0,1 n Jodlösung entspricht 3,474 mg $NH_2OH \cdot HCl$ oder 1,652 mg NH_2OH (Gl. 1).

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur direkten jodometrischen Hydroxylaminbestimmung beschrieben, bei der die Titration in Anwesenheit von Magnesiumoxyd erfolgt. Die Methode ist schnell ausführbar, die Resultate sind ausreichend genau und lassen sich gut reproduzieren.

Literatur

[1] Anziani, M. P.: Bull. Soc. chim. France **6**, 949 (1939). — [2] Bray, W. C., M. E. Simpson u. A. A. McKenzie: J. Amer. chem. Soc. **41**, 1363 (1919); vgl. diese Z. **62**, 57 (1923). — [3] Desmukh, G. S., u. Krishna Kumari: Z. anorg. allg. Chem. **273**, 272 (1953). — [4] Kurtenacker, A., u. F. Werner: Z. anorg. allg. Chem. **160**, 387 (1927); vgl. diese Z. **63**, 311 (1923). — [5] Meyeringh, W.: Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 1940 (1877); vgl. diese Z. **18**, 345 (1879). — [6] Raschig, F.: vgl. Prodinger, W., u. G. Schwieder: diese Z. **130**, 29 (1949/50). — [7] Trivedi, R. K., C. C. Shah u. T. K. Patel: J. Indian chem. Soc. **23**, 403 (1946); vgl. Chem. Abstr. **42**, 2536c (1947).

Prom. Chem. Miloš Bartušek, Brno, Kotlářská 2 (Tschechoslowakei)

Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow (India)

Analytical Aspects of some Organic Acids

Part V*

Back Titration Procedures for the Determination of Aluminium, Zirconium, and Thorium with Iron (III) Solution and 2-Hydroxy-3-Naphthoic Acid as Indicator

By

C. S. PANDE and T. S. SRIVASTAVA

(Received September 15, 1959)

Salicylic acid has been used as metal indicator for the indirect EDTA titrations of aluminium[3], zirconium[2], and thorium[1,4]. In a previous communication[5], the results indicating the use of 2-hydroxy-3-naphthoic acid indicator for the direct complexometric titration of iron(III) have already been reported. The present communication deals with the results of indirect EDTA titrations of aluminium, zirconium and thorium. As little as 10.8, 4.6, 11.6 mg of aluminium, zirconium and thorium respectively can be easily back titrated with iron(III) using 2-hydroxy-3-naphthoic acid indicator.

Experimental

Reagents and Chemicals

Aluminium, Zirconium and Thorium Solutions. 0.1 M solutions of potash alum (B.D.H./A.R.), zirconyl chloride (E. Mercks' A.R.) and thorium nitrate (B.D.H./A.R.) were prepared by dissolving the requisite amounts in double distilled water and making solutions to 100 ml in each case. These solutions were standardised by the conventional method.

Indicator, Ferric Chloride, Buffer (Acetate), EDTA Solutions, see[5].

Effect of EDTA concentration

In order to find out the effect of EDTA concentration on its back titration with standard iron(III), solutions containing different amounts of EDTA were taken in a 250 ml conical flask. The p_H was adjusted to 4.0 by adding the requisite amount of acetate buffer and double distilled water was added to make the solution to about 100 ml. 1 ml of 2% indicator solution was added, and the solution was back titrated with constant shaking by running a standard solution of ferric chloride (0.1 M) from a burette until the appearance of the tinge of green or blue (low concentration of EDTA) colour.

---

* Part IV: See Z. analyt. Chem. **172**, 356 (1960).

The end-point of titration was sharp, but the blank was required and substracted from the titration value. At higher concentration of EDTA, one or two more drops of ferric chloride (0.1 M) were required than expected. Some results after substracting blank reading are given in Table 1.

Table 1. *Back Titration of EDTA with $FeCl_3$ Solution and 2-Hydroxy-3-Naphthoic Acid*

0.1 M EDTA soln. taken ml	Theoretical 0.1 M $FeCl_3$ soln. ml	Actual 0.1 M $FeCl_3$ soln. ml	Diff. ml
0.50	0.50	0.50	±0.00
1.00	1.00	1.00	±0.00
2.00	2.00	2.00	±0.00
4.00	4.00	4.00	±0.00
6.00	6.00	6.05	+0.05
8.00	8.00	8.05	+0.05
10.00	10.00	10.10	+0.10
12.00	12.00	12.10	+0.10
14.00	14.00	14.10	+0.10

Effect of p_H. To find out the range of hydrogen ion concentration suitable for effective back titration, determinations were carried out by varying the p_H of the titrating solution of definite amount of EDTA, using 2-hydroxy-3-naphthoic acid indicator. Satisfactory end points were obtained in the studied p_H range (eg., 3.4—5.0). At p_H 4, the end point was sharp, but at higher p_H the end point was not too sharp. Typical results at different p_H after substracting blank readings are given in Table 2.

Table 2. *Back Titration of EDTA at Different p_H Values*
0.1 M EDTA solution taken = 4 ml; total volume of solution = 100 ml

p_H	3.4	3.6	3.8	4.0	4.2	4.4	4.6	4.8	5.0
ml 0.1 M $FeCl_3$ soln.	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.05

Effect of Temperature. The temperature of the titrating solutions was kept from 30° to 35° C throughout the experimental work. Above 35° C no satisfactory end-points where observed.

Indirect EDTA Titration of Aluminium, Zirconium and Thorium

Solutions containing 10.8 to 29.7 mg of aluminium, 4.6 to 11.4 mg of zirconium and 11.6 to 29.0 mg of thorium, respectively, were taken in a 250 ml conical flask. To the solution, a standard solution of 0.1 M EDTA was added in a slight excess. The p_H of the solution was kept at 6.0 by adding dilute ammonia solution, and boiled gently for one minute. After cooling the solution (temperature 30° to 35° C, the p_H of the final solution was adjusted to 4.0 by adding the prepared buffer (acetate) and finally double distilled water was added to make the solution to about 100 ml. The excess EDTA was back titrated with standard ferric chloride solution (0.1 M) using 1 ml of 2% solution of 2-hydroxy-3-naphthoic acid indicator. The end point was sharp but the blank readings were required and substracted from the observed readings.

Some typical results are given in Table 3.

Table 3. *Indirect EDTA Titration of Aluminium, Zirconium and Thorium*
Total volume of solution = 100 ml

Taken ml	Added 0.1 M EDTA ml	Theoretical $FeCl_3$ (0.1 M) required ml	Actual $FeCl_3$ (0.1 M) required ml
0,1 M Aluminium soln.			
4.0	5.0	1.0	1.0
5.0	8.0	3.0	3.0
6.0	8.0	2.0	2.0
7.0	10.0	3.0	3.0
8.0	10.0	2.0	2.0
9.0	10.0	1.0	1.0
10.0	12.0	2.0	2.0
11.0	12.0	1.0	1.0
0.1 M Zirconium soln.			
0.5	5	4.50	4.50
1.0	5	4.00	4.00
1.5	5	3.50	3.55
2.0	15	13.00	13.10
2.5	15	12.50	12.60
0.1 M Thorium soln.			
0.5	2.0	1.50	1.50
1.0	2.0	1.00	1.00
1.5	3.0	1.50	1.55
2.0	15.0	13.00	13.10
2.5	15.0	12.50	12.60

Summary

Back titrimetric procedures for the estimation of aluminium, zirconium, and thorium have been developed, which involved the adjustment of the concentration of the metallic salts, concentration of EDTA, p_H, and temperature, addition of indicator solution (namely, 2-hydroxy-3-naphthoic acid and back titration with standard 0.1 M ferric chloride solution. This method is based on the fact that the excess EDTA, which is added to the metal solutions may be back titrated with iron(III), which forms a highly coloured complex with the indicator, when present in slight excess. Quantities of aluminium, zirconium and thorium as small as 10.8, 4.6, 11.6 mg respectively, can be back titrated with in experimental error, when present in a volume of 100 ml.

Acknowledgement. Our sincerest thanks are due to Professor A. B. Sen, Head of the Chemistry Department for encouragement and providing laboratory facilities. Thanks are also due to the Scientific Research Grant Committee (U.P.) for providing one of us (T.S.S.) a research assistantship and a contingency grant.

References

[1] Furby, F.: Atomic Energy Res. Estab. (Gt. Brit.), C/R 1435 (1954). — [2] Milner, G. W. C., and P. J. Phennah: Analyst **79**, 475 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 364 (1955). — [3] Milner, G. W. C., and J. L. Woodhead; Analyst **79**, 363 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 213 (1955). — [4] Milner, G. W. C., and J. L. Woodhead: Atomic Energy Res. Estab. (Gt. Brit.), C/R 1400 (1954). H. M. Stationary Office, London. — [5] Pande, C. S., and T. S. Srivastava: Z. analyt. Chem. **172**, 356 (1960).

Dr. C. S. Pande, Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow (India)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

Über das polarographische Verhalten der Heteropolysäuren des Molybdäns

II. Mitteilung*

Über eine polarographische Methode zur Bestimmung des Siliciums in Aluminiumlegierungen

Von

Klaus Grasshoff und Harry Hahn

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 14. Oktober 1959)

Wir haben vor kurzem über das polarographische Verhalten der Molybdatokieselsäure berichtet[5]. Danach gibt die Heteropolysäure unter geeigneten Bedingungen eine charakteristische, gut ausgebildete Reduktionsstufe, die sich für eine quantitative polarographische Bestimmung kleiner Mengen Silicium voll eignet. Um nun die Brauchbarkeit dieser Methode an einem Beispiel der technischen Analyse zu überprüfen, haben wir eine Methode zur Bestimmung des Siliciums in Aluminiumlegierungen auf diesem Wege ausgearbeitet.

Die Untersuchungen über das polarographische Verhalten der Molybdatokieselsäure wurden mit einem konventionellen Polarographen (PO 3 der Fa. Radiometer, Kopenhagen) ausgeführt. Nach den zunächst an reiner Heteropolysäure durchgeführten Untersuchungen verläuft die Reduktion wahrscheinlich unter Aufnahme von 4 Elektronen und unter Anlagerung von 8 Wasserstoffionen reversibel gemäß folgender Reaktionsgleichung:

$$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-} + 8\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons H_4[SiMo_{12}O_{36}(OH)_4].$$

Die Reduktionsstufe ist am besten ausgebildet in einer Pufferlösung aus Natriumcitrat und Salzsäure vom p_H 2,5. Ihr Halbstufenpotential ist gesetzmäßig abhängig vom p_H-Wert der Trägerlösung. Die Molybdatokieselsäure zerfällt in wäßriger

* I. Mitteilung: Diese Z. **168**, 247 (1959).

Lösung zu über 50% in Kieselsäure und wahrscheinlich Hexamolybdänsäure. Anwesenheit von Methyläthylketon wirkt stabilisierend auf die Heteropolysäure und verbessert die Form der Stufe.

Für die Ausarbeitung der polarographischen Bestimmung des Siliciums in Aluminiumlegierungen stand uns jedoch ein „single sweep" Kathodenstrahlpolarograph (K 1000 der Southern Instruments) zur Verfügung, der eine viel bessere Auflösung der einzelnen Stufen ermöglicht und den Vorteil der Mehrelektronenreduktion besser ausnutzt*. Da bei der „single sweep"-Methode jedoch gegenüber der konventionellen Polarographie etwas abweichende Verhältnisse vorliegen, haben wir zunächst noch einmal das polarographische Verhalten der Molybdatokieselsäure gegenüber diesem Polarographen untersucht. Auf Grund dieser Untersuchungen ergab sich folgendes: Die Annahme einer reversiblen Reduktion konnte durch den Vergleich der Spitzenform der Stufe mit denen irreversibler Reduktionen bestätigt werden. Die Abb. 1 zeigt ein „single sweep"-Polarogramm der Molybdatokieselsäure. Die erste Spitze ist für die Reduktion der Molybdatokieselsäure spezifisch, die zweite für das durch den Zerfall gebildete Isopolymolybdat. Die vor der Spitze der Heteropolysäure liegende, der ersten Reduktionsstufe des Isopolymolybdats entsprechende Spitze ist kompensiert und tritt daher in der Abbildung nicht auf. Das Vorliegen einer Reduktion unter Aufnahme von 4 Elektronen konnte durch den Vergleich mit 1, 2 und 3-Elektronenreduktionen bestätigt werden.

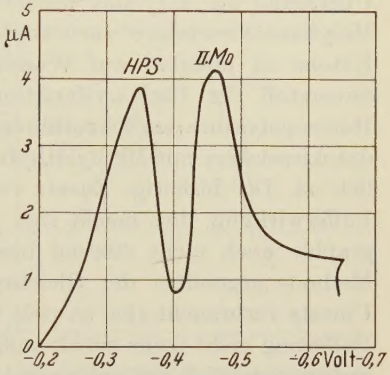


Abb. 1. „Single sweep"-Polarogramm der Molybdatokieselsäure

Wie eingangs erwähnt, ist das Halbstufenpotential der Molybdatokieselsäure gesetzmäßig abhängig vom p_H-Wert der Trägerlösung. Es war danach zu erwarten, daß auch das Spitzenpotential die gleiche Abhängigkeit zeigt, nur um den Faktor der Gleichung $E_{Sp} = E_{1/2} - \frac{26}{n}$ mV verschoben[3]. Dies war jedoch bei den gleichen Bedingungen, wie sie für den konventionellen Polarographen ausgearbeitet waren, nicht der Fall. Die Verschiebung zu negativeren Werten war um etwa 53 mV größer, als nach der Gleichung zu erwarten war. Die Eigenart des „single sweep"-Verfahrens bringt es mit sich, daß im Augenblick der Reduktion eine große Anzahl von Wasserstoffionen an der Tropfenoberfläche benötigt

* Nähere Einzelheiten über die „single sweep"-Methode siehe K. Cruse[3] bzw. M. von Stackelberg u. H. Schmidt[13].

werden. Der momentane Verbrauch ist größer, als bei dem konventionellen Polarographen. Das bedeutet aber eine größere Verarmung der Umgebung des Quecksilbertropfens an Wasserstoffionen und damit ein Ansteigen des p_H-Wertes. Eine ausreichende Pufferung der Trägerlösung ist daher bei der „single sweep"-Methode von noch größerer Bedeutung. Sie wurde bei den bisherigen Untersuchungen mit dem konventionellen Polarographen durch einen Citratträger erreicht, dem Methyläthylketon zugesetzt wurde, weil dieses 1. die Form der Stufe bei dem notwendigen Überschuß an Molybdat wesentlich verbessert und 2. den Zerfall der Molybdatokieselsäure zurückdrängt. Die stabilisierende Wirkung des Ketons ist offenbar auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Sauerstoff der Carbonylfunktion und den sauren Wasserstoffen der Heteropolysäure zurückzuführen, da z.B. eine Extraktion der Molybdatokieselsäure mit Methyläthylketon nur im stark sauren Medium möglich ist. Der bisherige Zusatz von 20% Keton verschlechtert zwar die Pufferwirkung, dies macht sich jedoch bei der konventionellen Polarographie noch nicht störend bemerkbar. Der bei der „single sweep"-Methode gegenüber der Gleichspannungsmethode erhöhte momentane Umsatz verbraucht aber so viele Wasserstoffionen, daß die bisher übliche Pufferung nicht mehr nachkommt, erkenntlich an der Verschiebung des Spitzenpotentials mit ansteigender Depolarisatorkonzentration und einer Vergrößerung des Elektronenübergangsfaktors α (vgl. auch Randles[7,8]). Es wird hier gegenüber dem Gleichspannungsverfahren der konventionellen Polarographie etwa die 40fache Menge an Depolarisator am Quecksilbertropfen umgesetzt. Die stabilisierende Wirkung des Ketons wird jedoch bereits durch einen Zusatz von nur 4% erreicht. Dadurch erhöht sich die Pufferwirkung der Trägerlösung, und durch eine gleichzeitige Erniedrigung ihres p_H-Wertes auf etwa 2,0 gelangen nun genügend Wasserstoffionen an die Tropfelektrode, so daß auch eine polarographische Bestimmung des Siliciums mit einem „single sweep"-Polarographen möglich ist. Trotzdem liegt die für die Reduktion der Molybdatokieselsäure charakteristische scharfe Spitze bei diesem p_H-Wert noch bei einem etwas negativeren Potential, als nach der Theorie zu erwarten ist. Der Grund dafür ist wohl bei dem trotz dieser Pufferung doch nicht ganz vermeidbaren Ansteigen des p_H-Wertes am Quecksilbertropfen zu suchen.

Die Untersuchung des Halbstufenpotentials der Molybdatokieselsäure in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Trägerlösung bei Anwesenheit von Methyläthylketon hat gezeigt, daß bei p_H 2,0 bei der Reduktion nur noch 1 Wasserstoffion je Elektron verbraucht wird, so daß die eingangs angeführte Reduktionsgleichung für die nun vorhandenen Bedingungen folgendermaßen zu modifizieren ist: $H_4[SiMo_{12}O_{40}] + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons H_4[SiMo_{12}O_{36}(OH)_4]$. Die Dissoziation der Molybdatokieselsäure und ihrer reduzierten Form ist offenbar nicht nur vom

p_H-Wert der Lösung abhängig, sie wird auch durch den Ketonzusatz zurückgedrängt. Diese Untersuchungen haben wir noch mit dem konventionellen Polarographen durchgeführt.

Bildung der Molybdatokieselsäure bei Anwesenheit von Aluminium

Wie aus zahlreichen Literaturangaben* zu entnehmen ist, haben die Konzentration des Molybdats, der p_H-Wert der Lösung, die Temperatur sowie auch Fremdsalze einen erheblichen Einfluß auf die Bildung der Molybdatokieselsäure. Unter Berücksichtigung dieser Angaben versuchten wir ein Verfahren auszuarbeiten, welches besonders für Reihenuntersuchungen geeignet ist. Wertvolle Anregungen dafür entnahmen wir auch den Arbeiten von STRICKLAND[14], ANDERSSON[1] sowie von RINGBOM, AHLERS u. SIITONEN[10].

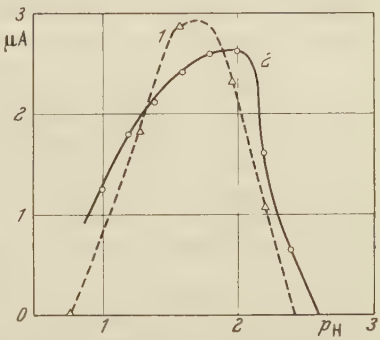


Abb. 2. Bildung der Molybdatokieselsäure in Abhängigkeit vom p_H-Wert bei Anwesenheit von Aluminium mit Molybdatlösung. *1* ohne, *2* mit Säurezusatz

Für eine reine Silicatlösung wurde von uns in Übereinstimmung mit anderen Autoren der für die Bildung der Heteropolysäure günstigste p_H-Wert zu 2,7 festgestellt. Bei Anwesenheit von viel Aluminium, etwa den bei Aluminiumlegierungen auftretenden Konzentrationsverhältnissen entsprechend, verschiebt sich dieser günstige p_H-Bereich, wie aus Abb. 2 zu ersehen ist, etwa zu p_H 1,9. Die Reproduzierbarkeit der Bildung der Heteropolysäure ist bei diesem p_H-Wert jedoch schlecht. Die Gründe dafür sind offenbar darin zu suchen, daß sich bei der Einstellung des optimalen p_H-Wertes vom alkalischen her blockierende Zwischenprodukte bilden, etwa in Form niederer Heteropolysäuren, wie sie RIPAN u. KISS[11] durch colorimetrische, potentiometrische und konduktometrische Untersuchungen festgestellt haben. Als günstigster p_H-Wert für die Bildung der Molybdatokieselsäure bezüglich der Reproduzierbarkeit erwies sich bei Anwesenheit von Aluminium p_H 1,6. Die Güte der Reproduzierbarkeit hängt dabei in erster Linie von der genauen Einstellung dieses Wertes ab. Als sehr vorteilhaft erweist es sich auch, das Molybdatreagens vor der Zugabe anzusäuern, da sich dann geringe p_H-Abweichungen nicht so stark auf die Bildung der Heteropolysäure auswirken (vgl. Abb. 2).

Für die Bildung der Molybdatokieselsäure kann auf Grund der bisherigen polarographischen Untersuchungen folgendes Reaktionsschema vorgeschlagen werden:

* Eine Zusammenstellung der bis 1955 erschienenen Arbeiten über die Molybdatokieselsäure und ihre Verwendung zur Bestimmung von Silicium liegt in der Arbeit von JEAN[6] vor.

$$6[MoO_4]^{2-} + 9\,H^+ \rightleftharpoons 6[HMoO_4]^- + 3\,H^+ \rightleftharpoons [H_3Mo_6O_{21}]^{3-} + 3\,H_2O$$
$$2[H_3Mo_6O_{21}]^{3-} + H_4SiO_4 + 2\,H^+ \rightleftharpoons [SiMo_{12}O_{40}]^{4-} + 6\,H_2O.$$

Über die Bildung der Isopolysäuren des Molybdäns beim Ansäuern von Molybdatlösungen sind in neuerer Zeit verschiedene Arbeiten[2,9,12] veröffentlicht worden. Eine eindeutige Klärung dieser Vorgänge ist jedoch bisher nicht erreicht worden. Über polarographische Beiträge zu diesem Problem werden wir an anderer Stelle berichten.

Nach Strickland[14] bildet sich bei p_H 1,6 überwiegend die β-Form der Molybdatokieselsäure. Die Umwandlung in die α-Form erfolgt spontan in einer Reaktion erster Ordnung. Der Spitzenstrom der Heteropolysäure nimmt aber, wie aus Abb. 3 zu ersehen ist, erst nach 15 Std einen konstanten Wert an. Auch durch Erhitzen bei der Bildung erreicht der Spitzenstrom nicht früher seinen maximalen Wert. Dies stimmt mit den von Strickland angeführten Ergebnissen überein, wonach ein Überschuß von Wasserstoffionen über die nach der Bildungsgleichung notwendige Konzentration, bzw. ein Zusatz von Fremdelektrolyten, die Umwandlung in die α-Form verlangsamt. Aus Abb. 3 läßt sich weiterhin entnehmen, daß sich beim Erhitzen auf 90° C das Bildungsgleichgewicht in Richtung des Zerfalls der Heteropolysäure in Kieselsäure und Isomolybdat verschiebt, was auch auf anderem Wege bereits festgestellt worden ist[4]. Bei der Überführung der gebildeten Molybdatokieselsäure in den ketonhaltigen Träger wird das Gleichgewicht offenbar „eingefroren". Diese Tatsache ermöglicht überhaupt erst diese Bestimmung auf polarographischem Wege, da sonst jeder Wert durch den Fortgang der Reaktion während des Entlüftens verfälscht würde.

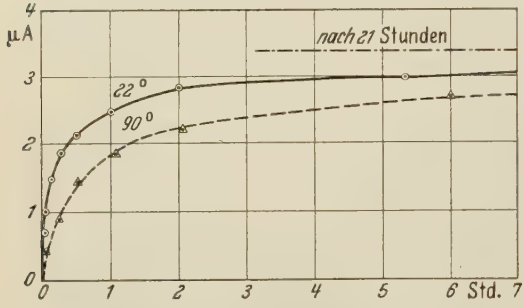


Abb. 3. Bildung der Molybdatokieselsäure in Abhängigkeit von der Zeit und Temperatur

Bestimmung von Silicium in Aluminiumlegierungen

Auf Grund der vorstehend geschilderten Erfahrungen ergab sich für die Bestimmung von Silicium in Aluminiumlegierungen folgende Arbeitsweise:

Apparatur

Für die polarographischen Aufnahmen diente ein Kathodenstrahl-Polarograph der Fa. Southern Instruments, Type K 1000. Das Elektrolysiergefäß wurde für unsere Zwecke so verändert, daß als Anode eine gesättigte Kalomelelektrode verwendet werden konnte. Die Proben wurden vor jeder Aufnahme 25 min in einem

Thermostaten bei 25°C mit Wasserstoff entlüftet und die Messungen bei der gleichen Temperatur vorgenommen. Die p_H-Messungen wurden mit einem Gerät der Fa. Philips, Type 4494/96 ausgeführt.

Verwendete Reagentien

Alle verwendeten Reagentien waren p.a. Substanzen der Fa. Merck, Darmstadt. Die Lösungen wurden mit bidest. Wasser angesetzt, das in einer Quarzapparatur der Firma Heraeus hergestellt wurde. Sämtliche Lösungen wurden in Flaschen aus Polyäthylen aufbewahrt. Das Abmessen der Lösungen wurde mit geeichten Meßkolben, Ausblaspipetten und Mikrobüretten der Fa. Haack, Wien, ausgeführt.

Salzsäure. Eine silicatfreie Säure wurde hergestellt aus Natriumchlorid und konz. Schwefelsäure, indem der gekühlte Chlorwasserstoff in eine Polyäthylenflasche über bidest. Wasser geleitet wurde. Der Gehalt dieser Säure wurde anschließend durch Titration bestimmt und die Lösung auf den gewünschten Gehalt verdünnt.

Silicateichlösung. 100 mg Silicium 99,99%ig, uns dankenswerter Weise von der Fa. Philips, Eindhoven überlassen, wurden in einem Platintiegel mit wenig Wasser und einigen Plätzchen Natriumhydroxyd unter schwachem Erwärmen gelöst. Der Tiegel mußte dabei geschlossen gehalten werden. Nach völligem Lösen wurde in einem Meßkolben auf 1 l aufgefüllt und sofort in eine Polyäthylenflasche umgefüllt.

Molybdatlösung. 10 g $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ wurden in einem Meßkolben mit etwa 600 ml Wasser gelöst, mit 72 ml 1 n Salzsäure angesäuert und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt.

Trägerlösung. 306 ml Citratpufferstammlösung nach Sörensen (200 ml 1 n NaOH-Lösung und 21,015 g Citronensäuremonohydrat im Liter) wurden mit 77 ml 1 n Salzsäure und 40 ml Methyläthylketon versetzt und auf 1 l aufgefüllt.

Methyläthylketon. Es wurde ein Präparat für chromatographische Zwecke verwendet.

Reinstaluminium. Zur Aufstellung der Eichkurve wurde eine 99,996%ige Aluminiumfolie der Vereinigte Aluminium-Werke A.G. verwendet.

Natriumhydroxyd in Plätzchen.

Bestimmung der Eichkurve

Für die Untersuchung der Brauchbarkeit der polarographischen Bestimmung des Siliciums in Aluminiumlegierungen standen uns 7 Legierungen zur Verfügung*. Der Gehalt dieser Legierungen an Silicium erstreckte sich wie aus Tab. 3 zu ersehen ist, zwischen 0,05 und 0,5% Si. Es mußte daher zunächst eine Eichkurve mit einer reinen Silicatlösung und Reinstaluminium für diesen Konzentrationsbereich aufgestellt werden. Dazu wurden die einzelnen Proben nach folgender Arbeitsvorschrift für die polarographische Aufnahme vorbereitet:

In einem Platintiegel mit Deckel mit etwa 35 ml Volumen werden 2 Plätzchen Natronlauge mit wenig Wasser versetzt und 50 mg Aluminiumfolie darin bei geschlossenem Deckel aufgelöst. Nach völligem Auflösen wird der Tiegeldeckel in den Tiegel abgespült und die vorgesehene Menge Silicatlösung aus einer Mikrobürette zugefügt. In einem 50 ml-Erlenmeyer-Weithalskölbchen werden 17,5 ml 1 n Salzsäure inzwischen erwärmt, die Aluminium und Silicat enthaltende Lösung wird aus dem Platintiegel in einem Guß zugegeben und es wird mit Wasser nachgespült. Nach kurzem Erwärmen hat sich das zunächst ausgefallene Aluminiumhydroxyd gelöst. Die Lösung wird abgekühlt und auf etwa p_H 1,5 eingestellt. Das Flüssigkeitsvolumen soll jetzt etwa 35 ml betragen. Unter Rühren (Magnetrührer) werden

* Die Legierungen wurden uns von der Fa. Vereinigte Aluminium-Werke A.G. überlassen. Wir danken ihr auch an dieser Stelle für ihr freundliches Entgegenkommen.

anschließend 5 ml der Molybdatlösung zugegeben, worauf man die Lösung mit 0,2 n Salzsäure oder Natronlauge auf p_H 1,6 $\pm$ 0,05 einstellt. Die Probe wird über Nacht stehen gelassen, anschließend in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt und aufgefüllt. 5 ml dieser Lösung werden in einen 25 ml-Meßkolben mit der Trägerlösung aufgefüllt und nach dem Entlüften bei einer Vorspannung von $-0{,}2$ V polarographiert. Nach dieser Vorschrift befinden sich 0,05—0,5 μg Si/ml in der Meßzelle. Dies ist der günstigste Konzentrationsbereich für den hier verwendeten Polarographen. Der Zusatz eines Maximumdämpfers ist beim Arbeiten mit dem Kathodenstrahl-Polarographen nicht notwendig.

Abb. 4 gibt die nach dieser Vorschrift erhaltene Eichkurve für den Bereich von 0—250 μg Si/50 mg Aluminium wieder. Die einzelnen Punkte sind Mittelwerte von 4 Bestimmungen. Für jede Bestimmung

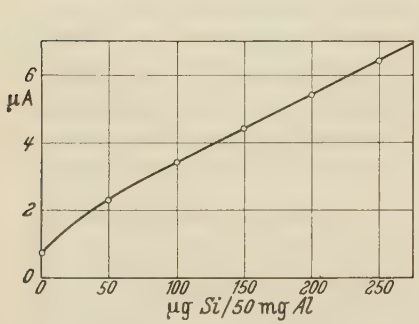


Abb. 4

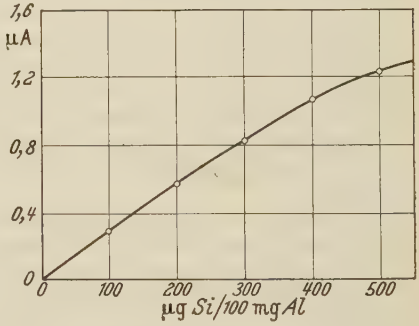


Abb. 5

Abb. 4. Eichkurve für die Siliciumbestimmung in dem Bereich von 0—250 μg Si/50 mg Al
Abb. 5. Eichkurve für die Siliciumbestimmung in dem Bereich von 0—500 μg Si/100 mg Al (konventioneller Polarograph)

wurden wiederum 3 Polarogramme ausgewertet und deren Mittelwert genommen. Die Eichkurve ist weniger und auch anders gekrümmt, als bei Verwendung eines konventionellen Polarographen (vgl. Abb. 5). Die mit dem konventionellen Polarographen erhaltene Eichkurve hat eine leichte, mit höheren Siliciumwerten zunehmende Krümmung, die auf das bereits in der I. Mitteilung diskutierte Bildungsgleichgewicht der Molybdatokieselsäure zurückzuführen ist. Die mit dem „single sweep"-Polarographen erhaltene abweichende Form der Kurve ist auf die teils abweichende Vorbehandlung der Probe sowie aber auch darauf zurückzuführen, daß der gemessène Spitzenstrom der Molybdatokieselsäure wegen der nachfolgenden zweiten Isopolymolybdatstufe nicht ganz dem wahren Spitzenstrom entspricht, da bei der Aufstellung der Eichkurve aus praktischen Gründen stets von der Nullinie aus gemessen wird. Darauf und auch auf einen geringen Siliciumblindwert, der sich trotz aller Sorgfalt nicht ganz vermeiden läßt, ist der Beginn der Kurve bei 0,82 μA zurückzuführen. In Tab. 1 sind die einzelnen Messungen für die Aufstellung der Eichkurve zusammengestellt. Der mittlere Fehler des

Mittelwerts übersteigt für die einzelnen Punkte, abgesehen vom Nullpunkt, kaum 1%. Die größten Abweichungen vom Mittelwert liegen

Tabelle 1. *Eichkurve für die Siliciumbestimmung, µg Si/50 mg Al*

Vorgelegt µg Si	Spitzenhöhe µ A	Mittelwert	Abweichung in Prozent	Vorgelegt µg Si	Spitzenhöhe µ A	Mittelwert	Abweichung in Prozent
0	0,81	0,82	— 1,2	150	4,28	4,36	— 1,8
	0,72		—12,2		4,23		— 3,0
	0,92		+12,2		4,46		+ 2,3
	0,84		+ 2,4		4,46		+ 2,3
50	2,31	2,28	+ 1,3	200	5,39	5,42	— 0,6
	2,28		0,0		5,35		— 1,3
	2,28		0,0		5,48		+ 1,1
	2,24		— 1,7		5,47		+ 0,9
100	3,41	3,40	+ 0,3	250	6,37	6,39	— 0,3
	3,45		+ 1.5		6,43		+ 0,6
	3,40		0,0		6,40		+ 0,2
	3,33		— 2,1		6,36		— 0,5

unter 3%. Abb. 6 zeigt ein typisches Polarogramm einer siliciumhaltigen Aluminiumlegierung, wie sie bei der Aufstellung der Eichkurve erhalten

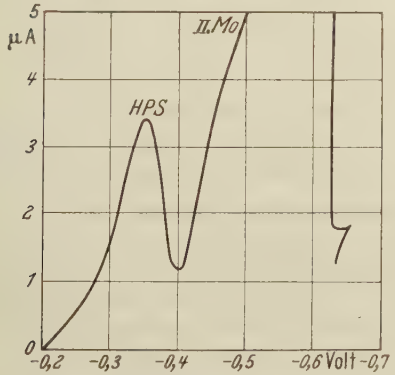


Abb. 6. „Single sweep"-Polarogramm der Molybdatokieselsäure von einer Aluminiumlegierung

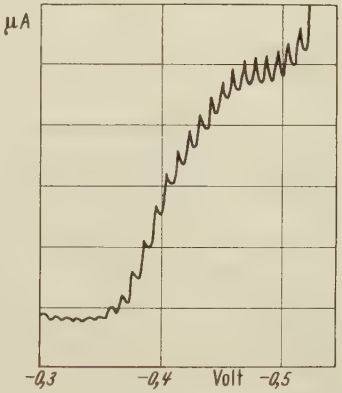


Abb. 7. Konventionelles Polarogramm der Molybdatokieselsäure von einer Aluminiumlegierung

werden. Zur besseren Auswertung der Spitzenhöhe der Molybdatokieselsäure wird die Empfindlichkeit so gewählt, daß die zweite Isopolymolybdatstufe nicht mehr vollständig im Bereich des Bildschirms liegt.

Die oben angegebene Arbeitsvorschrift für die Aufstellung einer Eichkurve ist bei Verwendung eines konventionellen Polarographen nur folgendermaßen abzuändern: Es empfiehlt sich, als Trägerlösung einen Citratpuffer von p_H 2,5 zu verwenden, dem 20% Methyläthylketon sowie 0,1‰ Pril als Maximumdämpfer zugesetzt sind. Die Dämpferzugabe ist hier unbedingt notwendig, da die Stufe der

Heteropolysäure in Gegenwart von viel Aluminium zur Ausbildung eines runden Maximums neigt. Eine etwa einstündige Verweilzeit in Gegenwart des Ketons wirkt sich ebenfalls günstig auf die Unterdrückung des Maximums aus. Die zugegebene Menge Molybdat ist die gleiche. Der für die polarographische Aufnahme geeignetste Konzentrationsbereich des Siliciums liegt hier zwischen 0,25 und 2,5 μg Si/ml.

Tabelle 2. *Eichkurve für die Siliciumbestimmung, μg Si/100 mg Al für den Radiometer-Polarographen PO 3*

Vorgelegt μg Si	i_d μA	Mittelwert	Abweichung in Prozent
100	0,297	0,295	+0,7
	0,287		−2,7
	0,302		+2,4
200	0,581	0,574	+1,2
	0,573		−0,2
	0,567		−1,2
300	0,832	0,835	+0,4
	0,856		+2,5
	0,816		−2,3
400	1,068	1,074	−0,6
	1,081		+0,7
	1,072		−0,2
500	1,234	1,231	+0,2
	1,229		−0,2
	1,229		−0,2

Es wurde von uns mit gutem Erfolg eine Vorschrift ausprobiert, bei der nach der Zugabe des Molybdatreagenses in der p_H-kontrollierten Lösung (p_H 1,4 ± 0,1) die Bildung der Gleichgewichtseinstellung nach genau 10 min durch Zugabe des Ketons unterbrochen wurde. Die Auswertung der Polarogramme (Radiometer Polarograph PO 3) erfolgte graphisch durch Ausmessen der Stufenhöhe beim Halbstufenpotential. Bei der Bestimmung des Siliciums in Aluminiumlegierungen muß das Eisen als Fe^{3+} und das Chrom als Cr^{3+} vorliegen. Das letztere darf den Gehalt an Silicium nicht überschreiten. Abb. 7 zeigt die Reduktionsstufe der Molybdatokieselsäure einer Aluminiumlegierung. In Tab. 2 sind die Werte für die in Abb. 5 angegebene Eichkurve zusammengestellt. Auch hier liegen die größten Abweichungen vom Mittelwert unter 3%.

Siliciumbestimmung in Aluminiumlegierungen

Etwa 50 mg der Legierung werden in einem Platintiegel, wie bei der Aufstellung der Eichkurve beschrieben, unter Erwärmen aufgelöst. Zur Oxydation von etwa

Tabelle 3. *Werksanalyse der Aluminiumlegierungen*
Gehaltsangabe in Prozenten

Element	Werksbezeichnung der Proben						
	B 1	34	5	B 2	B 3	13	1
Kupfer	0,012	0,011	0,026	0,024	0,065	0,075	0,015
Mangan	—	0,139	0,063	—	—	0,381	0,03
Eisen	0,05	0,11	0,17	0,17	0,28	0,323	0,93
Magnesium	—	6,98	0,112	—	—	2,49	1,52
Silicium	0,054	0,126	0,224	0,256	0,38	0,393	0,45
Zink	0,012	0,058	1,14	0,018	0,035	0,203	0,20
Titan	0,016	0,006	0,139	0,022	0,031	0,010	0,011
Chrom	—	—	0,025	—	—	0,23	0,35
Beryllium	—	0,001	0,0016	—	—	0,0026	0,0023
Vanadin	0,005	—	—	0,008	0,021	—	—

vorhandenem Eisen wird 1 Tropfen 3%iges H_2O_2 zugegeben und zur Zerstörung seines Überschusses nochmals erhitzt. Die Lösung wird anschließend in gleicher Weise zur Bestimmung vorbereitet wie die Eichprobe. Der dem Spitzenstrom

entsprechende Siliciumgehalt wird der Eichkurve entnommen. Beim Arbeiten mit dem Kathodenstrahl-Polarographen werden keine Störungen durch in der Legierung vorhandenes Chrom beobachtet.

Nach dieser Vorschrift wurde der Siliciumgehalt der 7 Aluminiumlegierungen bestimmt. Die prozentuale Zusammensetzung der einzelnen Legierungen ist in Tab. 3 zusammengestellt. Die Werte sind naßchemische Mittelwerte von 4 Werken. Der Siliciumgehalt der Legierungen liegt zwischen 0,05 und 0,5% Si. Ihre Zusammensetzung ist sehr vielseitig und umfaßt nahezu alle auftretenden Möglichkeiten. Von jeder Legierung wurden 3 Aufschlüsse gemacht und von jedem Aufschluß wiederum 3 Polarogramme aufgenommen. Die Mittelwerte für jeden Aufschluß sind in Tab. 4 den Ergebnissen der Werksanalysen gegenübergestellt. Die Übereinstimmung der einzelnen Bestimmungen untereinander ist gut. Abgesehen von der Legierung mit dem kleinsten Siliciumgehalt betragen die größten Abweichungen von Mittelwert weniger als 5%. Durch eine Erhöhung der Einwaage lassen sich die Ergebnisse der einzelnen Bestimmungen bei der letzten Legierung so weit verbessern, daß sie in den gleichen Genauigkeitsbereich fallen. Die Abweichungen der Mittelwerte der polarographischen Bestimmungen von den Werten der Werksanalyse betragen nicht mehr als 10%, bezogen auf den Siliciumgehalt. Diese verhältnismäßig hohe Abweichung liegt bei 2 Legierungen vor. Worauf sie zurückzuführen ist, konnten wir nicht feststellen, da auch bei weiteren Aufschlüssen die gleichen Abweichungen erhalten wurden. Nach den bisherigen Beobachtungen liegt die größte Unsicherheit dieser Methode nicht bei der polarographischen Bestimmung, sondern bei der Entwicklung der Molybdatokieselsäure. Bei Reihenuntersuchungen können innerhalb 8 Std 12—14 Legierungen untersucht werden.

Tabelle 4. *Vergleich der polarographischen Bestimmungen mit den Werksanalysen*

Bezeichnung der Proben	Werksanalyse % Si	Polarographische Bestimmungen % Si	Mittelwert	Abweichungen in Prozent Si
B 1	0,054	0,049	0,054	−9,3
		0,056		+3,7
		0,056		+3,7
34	0,126	0,135	0,134	−0,8
		0,135		−0,8
		0,138		+3,0
		0,128		−4,5
5	0,224	0,254	0,245	+3,7
		0,239		−2,4
		0,243		−0,8
B 2	0,256	0,239	0,235	+1,7
		0,230		−2,1
		0,236		+0,4
B 3	0,38	0,378	0,374	+1,1
		0,371		−0,8
		0,374		0,0
13	0,393	0,374	0,364	+2,7
		0,364		0,0
		0,353		−3,0
1	0,45	0,445	0,443	+0,5
		0,446		+0,7
		0,438		−1,1

Zusammenfassung

Es wurde ein polarographisches Verfahren zur Bestimmung des Siliciums in Aluminiumlegierungen über die Reduktion der Molybdatokieselsäure unter Verwendung eines „single sweep"-Kathodenstrahlpolarographen ausgearbeitet. Das Verfahren kann aber bei nur geringen Änderungen der Arbeitsvorschrift auch mit einem konventionellen Polarographen durchgeführt werden. Das Verfahren eignet sich besonders für Reihenuntersuchungen und genügt bezüglich der Genauigkeit und des Zeitbedarfs vollkommen den Erfordernissen der Werksanalyse. Es hat gegenüber den photometrischen Methoden den Vorzug einer größeren Objektivität bei Verwendung kleinerer Einwaagen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

[1] Andersson, L. H.: Acta chem. scand. **12**, 495 (1958). — [2] Cannon, P.: J. Inorg. Nucl. Chem. **9**, 252 (1959). — [3] Cruse, K.: Polarograph. Ber. **3**, 139 (1954). — [4] Grasshoff, K.: Diplomarbeit Kiel 1958. — [5] Grasshoff, K., u. H. Hahn: diese Z. **168**, 247 (1959). — [6] Jean, M.: Chim. analytique **37**, 125 (1955); vgl. diese Z. **149**, 200 (1956). — [7] Randles, J. E. B.: Trans. Faraday Soc. **44**, 327 (1948). — [8] Randles, J. E. B.: Analyst **72**, 301 (1947). — [9] Richardson, E.: J. Inorg. Nucl. Chem. **9**, 267 (1959). — [10] Ringbom, A., P. E. Ahlers u. S. Siitonen: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 78 (1959). — [11] Ripan, R., u. G. Kiss: Studii Cercetări Chim. **8**, 21 (1957); vgl. Chem. Abstr. **52**, 12622 (1958). — [12] Sasaki, Y., L. Lindquist u. L. G. Sillén: J. Inorg. Nucl. Chem. **9**, 93 (1959). — [13] von Stackelberg, M., u. H. Schmidt: Angew. Chem. **71**, 508 (1959). — [14] Strickland, J. D. H.: J. Amer. chem. Soc. **74**, 862 (1952).

Prof. Dr.-Ing. Harry Hahn, Würzburg, Röntgenweg 11, Chemisches Institut der Universität

---

Aus dem Laboratorium der Zentralwerksverwaltung der Siemens-Schuckertwerke A. G., Nürnberg

Trennung verschiedener Anionen durch Papierchromatographie

Von

H. Laub

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 21. Oktober 1959)

Die Trennung von Anionen, die in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlich sind, ist nach den herkömmlichen Methoden oft schwierig. In solchen Fällen bietet die Anwendung der Papierchromatographie große

Vorteile. In der vorliegenden Arbeit wird das Augenmerk zunächst auf die Trennung der Chlorsauerstoffsäuren gerichtet und das Verfahren dann auch auf andere, vorwiegend oxydierende Anionen ausgedehnt.

Versuchsdurchführung

Papier. Schl. & Sch. 2040b, schnell-laufend.

Laufzeit. Etwa 8 Std, aufsteigend.

Aufgebrachte Substanzmenge. Ungefähr 30 μg (3 μl einer 1%igen Lösung des betreffenden Ions).

Lösungsmittel. 1. Äthanol-Wasser-15 n Ammoniak (30 : 15 : 5), (LM 1)[1]. 2. Butanol-Aceton-Wasser (5 : 2 : 3), (LM 2)[3].

Entwicklung. ClO_2: Besprühen mit 0,2%iger KJ-Lösung in 2 n Salzsäure, brauner Fleck. ClO_3^-: KJ in 2 n Salzsäure, Erwärmen mit Heißluft. ClO_4^-: Besprühen mit gesättigter Natriumacetatlösung, trocknen, dann besprühen mit 0,5%iger wäßriger Methylenblaulösung. Es entsteht ein purpurfarbener Fleck[2]. Cl^-, Br^-, J^-: Tauchen in 2 n $AgNO_3$-Lösung, dann mit Wasser auswaschen, trocknen. J^--Fleck erscheint sofort, Br^- und Cl^- erscheinen erst nach dem Trocknen als violette Flecken, schneller unter der Quarzlampe; man kann auch nach dem Trocknen mit $(NH_4)_2S$-Lösung besprühen. BrO_3^-, JO_3^-, NO_2^-: 0,2%ige KJ-Lösung in 2 n Salzsäure. NO_3^-: Diphenylamin in konz. Schwefelsäure, Reagens entlang einer Linie aufträufeln und dann sofort mit Wasser auswaschen. R_f-Wert sofort ausmessen; blauer Fleck, nach Auswaschen grün.

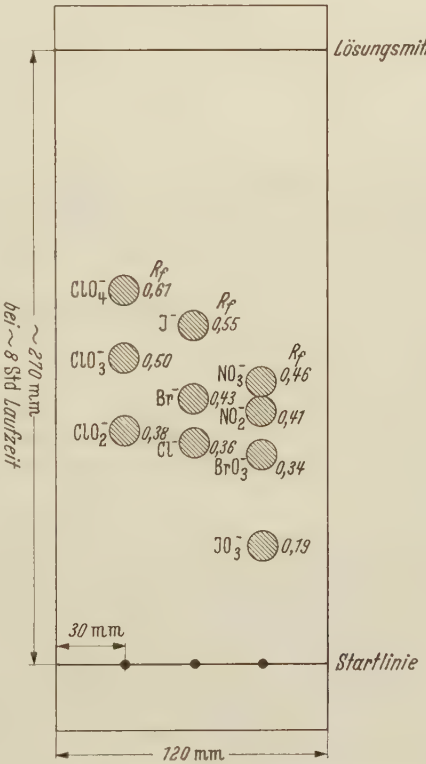


Abb. 1. Schematisches Papierchromatogramm, Anionentrennung. Lösungsmittel: Butanol-Aceton-Wasser (5:2:3)

Untersuchungsergebnisse

Bei Verwendung von LM1 lassen sich die Chlorsauerstoffsäuren, obwohl ihre R_f-Werte recht nahe beisammenliegen, noch gut nebeneinander nachweisen, da sie in verschiedener Weise entwickelt werden. Für Halogenidionen ist LM 1 allerdings nicht sehr geeignet. LM 2 wurde von YAMAGUCHI[3] nur für die Trennung von Cl^- und ClO_3^- benutzt. Die

Anwendung dieses Lösungsmittels für verschiedene Anionen erwies sich als besonders günstig. Die R_f-Werte der Chlorsauerstoffsäuren liegen hier viel weiter auseinander als bei LM 1; ferner lassen sich Cl^-, Br^- und J^- ausgezeichnet trennen. Darüber hinaus ist die Trennung von weiteren in obiger Tabelle angegebenen Anionen mit Hilfe von LM 2 möglich. Die R_f-Werte sind sehr gut reproduzierbar. In dieser Arbeit wird das Ion ClO_2^- offenbar zum erstenmal papierchromatographisch bestimmt. Ver-

Tabelle. *R_f-Werte* (Siehe auch Abb. 1)

Anion	LM 1	LM 2	Anion	LM 1	LM 2
ClO_2^-	0,69—0,76	0,38	J^-		0,55
ClO_3^-	0,76—0,81	0,50	BrO_3^-		0,34
ClO_4^-	0,80—0,85	0,61	JO_3^-		0,19
Cl^-	0,66—0,70	0,36	NO_2^-		0,41—0,43
Br^-		0,42—0,44	NO_3^-		0,46

schiedene Versuche, auch ClO^- auf diesem Wege zu erfassen, schlugen fehl, da die unterchlorige Säure zu unbeständig ist, so daß man ClO^- nach dem Chromatographieren nicht wiederfindet.

Zusammenfassung

Ein aus Butanol-Aceton-Wasser bestehendes Lösungsmittel[3] erwies sich zur papierchromatographischen Trennung von Chlorsauerstoffsäuren und anderen Anionen als besonders vorteilhaft. Sieben verschiedene oxydierende Anionen und die Halogenionen lassen sich damit trennen. Das ClO_2^--Ion wurde erstmalig papierchromatographisch nachgewiesen.

Literatur

[1] Cramer, F.: Papierchromatographie, 4. Aufl., S. 204. — [2] Wenger, P. E., u. R. Duckert: Reagents for Qualitative Inorganic Analysis, 2. Bd., S. 277. — [3] Yamaguchi, K.: J. pharmac. Soc. Japan **73**, 1285 (1953); ref. in Lederer, E. u. M.: Chromatography, 2. Aufl., S. 514.

Dipl. Ing. Hans Laub, Laboratorium der Siemens-Schuckertwerke A. G., Nürnberg, Katzwangerstraße 150

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Über die Verteilung von Metall-8-hydroxychinolinverbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln

VI. Untersuchungen über die Oxinatokomplexe von Beryllium, Strontium und Barium *

Von

Fritz Umland, Werner Hoffmann und Klaus-Udo Meckenstock

Mit 9 Textabbildungen

(Eingegangen am 22. Oktober 1959)

In zwei früheren Mitteilungen[15,17] konnten wir zeigen, daß Magnesium und Calcium bei Gegenwart von primären oder sekundären Alkylaminen als Alkylammonium-tris-(8-hydroxychinolato)-metallate, oder — bei hohen Oxinkonzentrationen — auch unmittelbar als Metalldioxinate mit Chloroform-Oxin-Lösungen aus der wäßrigen Phase extrahierbar sind. Über das Verhalten der übrigen Erdalkalimetalle unter ähnlichen Bedingungen liegen noch keine Untersuchungen vor. Lediglich Dyrssen[5] findet, daß auch Strontium bei hohen Oxinkonzentrationen extrahiert werden kann. Aus seinen Untersuchungen folgert er, daß in der extrahierten Verbindung 4 Oxinmoleküle je Strontiumatom gebunden sind. Die Tendenz zur Bildung von Trioxinatometallaten oder höher koordinierten Komplexen scheint demnach mit steigendem Ionenradius zuzunehmen. Andererseits folgt aus unseren bisherigen Beobachtungen[7,15], daß der Einfluß von Alkylaminen auf die Extrahierbarkeit der Trioxinatometallate vom Mg zum Ca stark abnimmt und beim Sr nur noch sehr schwach vorhanden ist. Bei Abwesenheit von Alkylamin werden aber von Mg und Ca — wenigstens bei Verteilungsversuchen zwischen Wasser und Chloroform — nur die normalen Metalldioxinate und keine Trioxinatometallate extrahiert. Es schien deshalb interessant, die Angabe von Dyrssen weiter zu verfolgen und zu prüfen, ob Strontium und Barium gegebenenfalls auch ohne Aminzusatz höher koordinierte Oxinatokomplexe bilden können. Da die Stabilität der Trioxinatometallate vom Ca zum Mg hin zunimmt, wäre zu erwarten, daß auch Beryllium ein stabiles Alkylammonium-tris-(8-hydroxychinolato)-beryllat, aber auch ein stabiles normales Berylliumdioxinat bildet. Beides wurde bei Verteilungsversuchen bisher nicht beobachtet. Jedoch stört Beryllium bei

* 5. Mitt. vgl. Umland u. Hoffmann: diese Z. **168**, 268 (1959).

der Bestimmung von Ca[17], ist also wenigstens teilweise als Oxinat extrahierbar. Eigenartigerweise bildet es einen gut extrahierbaren, recht stabilen Komplex mit dem 2-Methyl-8-hydroxychinolin (Chinaldin)[11].

Wegen dieser Unklarheiten haben wir das Verhalten von Beryllium, Strontium und Barium gegenüber Oxin untersucht. Einige ergänzende Untersuchungen an Magnesium- und Calciumoxinaten werden mitgeteilt.

Versuchsmethodik

Die Verteilung der Erdalkalimetalloxinate zwischen Wasser und Chloroform in Abhängigkeit von der Oxinkonzentration wurde im allgemeinen so durchgeführt, daß 50 ml einer 10^{-4} m Metallsalzlösung, die 0,1 n an NH_3 war ($p_H = 11{,}3$), 1 min mit 50 ml chloroformischer Oxinlösung wechselnder Konzentration geschüttelt wurde. Bei den in Kapitel II angeführten Verteilungsversuchen wurde der wäßrigen Phase außerdem die jeweils angegebene Menge n-Butylamin zugesetzt. Nach der Phasentrennung wurde die organische Phase mit einer Spatelspitze (0,3 g) Na_2SO_4 getrocknet und gegen eine Reagentienblindlösung photometriert (Filterphotometer ELKO II, Filter S38E). Die Gehaltsbestimmung des Metalloxinats in der organischen Phase (angegeben als % Me extrahiert) erfolgte im allgemeinen indirekt durch Bestimmung des in der wäßrigen Phase verbliebenen Metallgehalts nach den weiter unten angegebenen Methoden.

Da unter diesen Bedingungen für Beryllium keine Kurven (Be_1 in Abb. 1 u. 5, S. 214 u. 219) erhalten wurden, die sich sinnvoll in die Reihe der Kurven der anderen Elemente einordnen ließen, wurde je eine weitere Versuchsreihe (Be_2) durchgeführt, in der die Reagentien in der gewünschten Menge der wäßrigen Be-Salzlösung zugefügt und die p_H-Werte der Lösungen mit Ammoniaklösung auf 10,5 bei Abwesenheit von Amin (Bereich der maximalen Extraktion, wie besonders geprüft wurde) bzw. 11,3 bei Gegenwart von Amin eingestellt wurden. Die Lösung wurde mit Wasser auf 50 ml ergänzt und eine halbe Stunde nach der Oxinzugabe mit 50 ml reinem Chloroform extrahiert. — Bei den anderen Erdalkalimetallen hatten die Art der Oxinzugabe und eine längere Wartezeit vor dem Extrahieren keinen Einfluß auf die Ergebnisse.

Bestimmung der Restgehalte der Elemente in der wäßrigen Phase nach der Verteilung

Beryllium. Das Extraktionsverfahren von Motojima[11] wurde für unsere Zwecke etwas abgewandelt: 1 g 8-Hydroxychinaldin wurde in 2 ml Eisessig gelöst und im Meßkolben mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die zu untersuchende wäßrige Lösung wurde mit 5 ml der Reagenslösung versetzt, auf p_H 8 $\pm$ 0,2 eingestellt und mit 20 ml Chloroform ausgeschüttelt. Das Beryllium wurde in der Chloroformphase gegen eine Reagentienblindlösung photometrisch bestimmt. Die Komplexbildnerkonzentration beträgt bei diesem Verfahren, auf 20 ml Chloroform bezogen, 0,25% bzw. $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ m. Die gemessenen Extinktionen wurden an Hand einer unter den gleichen Bedingungen aufgenommenen Eichkurve in Prozent Be extrahiert umgerechnet. Die Eichkurve war im Bereich von 0,2—1,8 μg Be/ml geradlinig. Der „praktische" molare dekadische Extinktionskoeffizient für Filter S38E (Elko II) betrug $\varkappa_{S38E} = 3730 \pm 30$.

Magnesium und Calcium wurden wie bereits beschrieben bestimmt[15,17].

Strontium wurde ähnlich wie Calcium, jedoch bei Gegenwart von 5% Oxin und 4 Vol-% Butylamin bestimmt („praktischer" mol. dek. Extinktionskoeffizient $\varkappa_{S38E} = 5940 \pm 40$, vgl. S. 223).

Barium wurde wegen der geringen extrahierten Menge nur direkt durch photometrische Messung der Chloroformphase gegen eine entsprechende Reagentienblindlösung bestimmt. Zur Umrechnung wurde der „prakt." mol. dek. Extinktionskoeffizient $\varkappa_{S38E} = 4020 \pm 80$ benutzt. Dieser Wert wurde aus einigen Bariumbestimmungen gewonnen, bei denen Barium mit Wasser (p_H 6—8) reextrahiert und in der wäßrigen Phase mit einer 0,1%igen Phthaleinpurpurlösung gegen eine entsprechende Blindlösung photometrisch bestimmt wurde.

Durchführung. Quantitative Extraktion des Bariums mit 10—12%iger Oxinlösung + 4 Vol-% Amin. Reextraktion mit etwa 30 ml 0,5 n Salzsäure (zur Neutralisation des Amins; p_H kontrollieren!). Zugabe von 10 ml konz. NH_3-Lösung und 1 mg Reagens*, auffüllen mit Wasser auf 50 ml. Die Metallkonzentration darf nicht über $4 \cdot 10^{-5}$ m betragen, sonst ist stärker zu verdünnen und mehr Reagens zu nehmen. Messung der Extinktion bei 570 mμ. Auswertung mit einer Eichkurve. Wir fanden für folgende Filter des Gerätes Elko II die „prakt." mol. dek. Extinktionskoeffizienten: $\varkappa_{S59E} = 16600 (\pm 100)$, $\varkappa_{S57E} = 23900 (\pm 200)$ $\varkappa_{S55E} = 14300 (\pm 100)$.

Die Methode der Reextraktion mit Wasser (p_H 6—8) und photometrische Bestimmung in der wäßrigen Lösung mit Phthaleinpurpur ist allgemein für alle Erdalkalimetalle und Mg anwendbar. Man macht sich dabei die Trennwirkung der Oxinatextraktion und die hohe Extinktion der Lösung des Phthaleinpurpurkomplexes zunutze. Außerdem ist auf diese Weise die Abtrennung der Erdalkalimetalle von den meisten anderen Elementen möglich, die bei p_H 6—8 durch Wasser aus der Chloroformphase nicht re-extrahiert werden.

I. Untersuchung der einfachen Erdalkalimetalloxinate

In Abb. 1 ist der extrahierte Anteil in Prozent der eingesetzten Menge der Kationen in Abhängigkeit von der Oxinkonzentration der organischen Phase dargestellt. Außer Barium sind also alle Erdalkalimetalle bei Anwendung entsprechend hoher Oxinkonzentrationen quantitativ mit Oxin extrahierbar.

Calcium wird eigenartigerweise bereits bei etwas kleineren Oxinkonzentrationen extrahiert als Magnesium. Außerdem ist die Magnesiumextraktion bei kleinen Oxinkonzentrationen wegen der Dihydratbildung ($MgOx_2 \cdot 2H_2O$) wenig reproduzierbar[15].

Beryllium kann — wenn man die langsamere Gleichgewichtseinstellung abwartet (Kurve Be_2) — bereits mit einer 1,2%igen Oxinlösung in einem Arbeitsgang praktisch vollständig extrahiert werden. Das ist jedoch die 5fache Reagensmenge wie sie bei der Extraktion als Chinaldinat erforderlich ist. Im übrigen gleichen sich aber Berylliumoxinat und -chinaldinat weitgehend. Auch die mit Filter S38E gemessenen „praktischen" mol. dek. Extinktionskoeffizienten sind innerhalb der Fehlergrenze gleich (für Oxinat $\varkappa_{S38E} = 3700$). Es ist also ohne weiteres möglich, bei der von Motojima angegebenen Bestimmungsmethode das teure Chinaldin durch Oxin (in 5facher Menge) zu ersetzen.

* 1 ml einer 0,1%igen Reagenslösung in 0,25 n NH_3-Lösung; Herstellung analog der entsprechenden Metallindicatorlösung nach Firmenschrift E. Merck: „Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex." S. 13.

Bei der sofortigen Extraktion des Berylliums deckt sich die Kurve (Be_1) annähernd mit der des Magnesiums. Überraschend ist, daß diese augenscheinliche „Ungleichgewichtskurve" recht gut reproduzierbar ist. Auch wiesen die Lösungen der Versuchsreihe Be_1 einen etwas höheren „prakt." mol. dek. Extinktionskoeffizienten ($\varkappa_{S38E} = 3950$) auf als die der Reihe Be_2. Es ist deshalb nicht ganz auszuschließen, daß die Bildung des stabilen Berylliumoxinates über eine oxinärmere

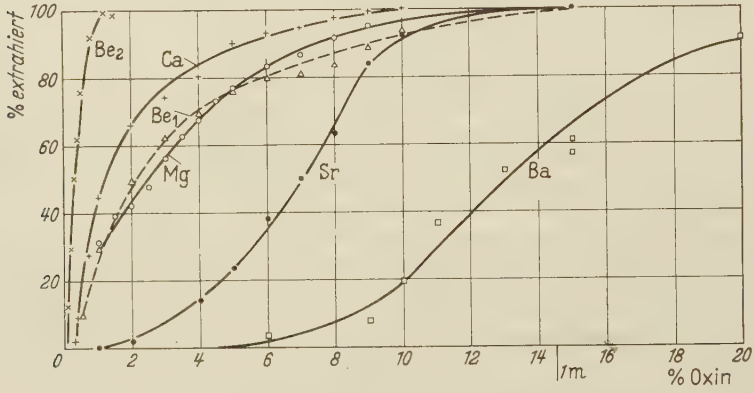


Abb. 1. Verteilung der einfachen Erdalkalimetalloxinate in Abhängigkeit von der Oxinkonzentration (p_H 11,3)

(vgl. S. 215) extrahierbare Zwischenverbindung (basisches Oxinat) geht. Ähnliche Verzögerungserscheinungen bei der Bildung des Berylliumoxinates hat schon Berg[2] bei der Fällung beobachtet. Er vermutet, daß ohne Tartratzusatz Gemische von Berylliumhydroxyd und Berylliumoxinat entstehen.

Ähnlich wie Be benimmt sich auch Al, dessen Oxinat bei zu schneller Fällung oder Extraktion nicht die stöchiometrische Zusammensetzung aufweist. Claassen, Bastings u. Visser[4] geben deshalb ebenfalls für die Al-Bestimmung das Oxin in die wäßrige Phase und lassen eine Stunde vor der Extraktion stehen.

Aus den erhaltenen Kurven (Abb. 1) wurden in Anlehnung an die Methode von Bent u. French[1] die Zusammensetzungen der extrahierten Komplexe graphisch ermittelt:

Angenommen, es bilde sich eine Verbindung der Formel $MOx_n(HOx)_m$ bzw. $H_m[MOx_{n+m}]$, die nicht nur Oxinatoliganden Ox^-, sondern auch neutrale Oxinmoleküle HOx an das Metall M gebunden enthalte. Dann ist

$$D_x = \frac{[M^{n+}]_w [Ox^-]_w^n [HOx]_w^m}{[H_m(MOx_{n+m})]_w} . \qquad (1)$$

Es sei a die Ausgangskonzentration des Metallions, b die des Oxins und x die Konzentration des gebildeten Komplexes. Indices $_w$ und $_o$ beziehen sich auf die wäßrige und organische Phase. Dissoziationskonstanten werden mit D, Verteilungskoeffizienten mit k bezeichnet.

Es gelten die Beziehungen:

$$k_x = \frac{x_o}{x_w} , \; k_b = \frac{[HOx]_o}{[HOx]_w} , \; D_1 = \frac{[H^+]_w [Ox^-]_w}{[HOx]_w} , \; D_2 = \frac{[H^+]_w [HOx]_w}{[H_2Ox^+_w]} .$$

Durch Einsetzen in Gl. (1) erhält man

$$\frac{(a-x_o)_w \cdot (b-[n+m]x_o)_w^{n+m}}{x_o} = \frac{D_x}{k_x} \cdot c^{n+m} \cdot \left(\frac{D_1}{[H^+]}\right) = E. \qquad (2)$$

Darin ist $c = 1 + \frac{[H^+]}{D_1}\left(1 + k_b + \frac{[H^+]}{D_2}\right)$.

Ferner wurde vorausgesetzt, daß sich in wesentlichem Umfange nur ein Komplex bildet und, daß $x_o \gg x_w$ ist. Außerdem ist bei unseren Versuchen — bei nicht zu kleinen Oxinkonzentrationen — die Bedingung $b \gg (n + m)\, x_o$ erfüllt. Durch Logarithmieren und Umformen der vereinfachten Gl. (2) erhält man:

$$\log \frac{x_o}{a-x_o} = -\log E + [n + m] \log b. \quad (3)$$

Die in der 4. Mitteilung[17] angeführten Gleichungen gelten für den Sonderfall $m = 0$*.

E ist identisch mit dem reziproken Wert des Verteilungsverhältnisses (distribution ratio) bei der Komplexbildnerkonzentration $b = 1$. E ist bei konstantem p_H-Wert der wäßrigen Phase konstant und kann als Maß für die Stabilitäi des Komplexes in dem zweiphasigen System gelten. (Die Stabilität nimmt zu mit abnehmendem E.) Eine Umrechnung auf beliebige p_H-Werte kann mittels der Zahlenwerte für D_1, D_2 und k_b[19] und Gl. (2) erfolgen; sie wurde hier nicht durchgeführt, da die Stabilitäten der einzelnen Verbindungen nur qualitativ miteinander verglichen werden sollen.

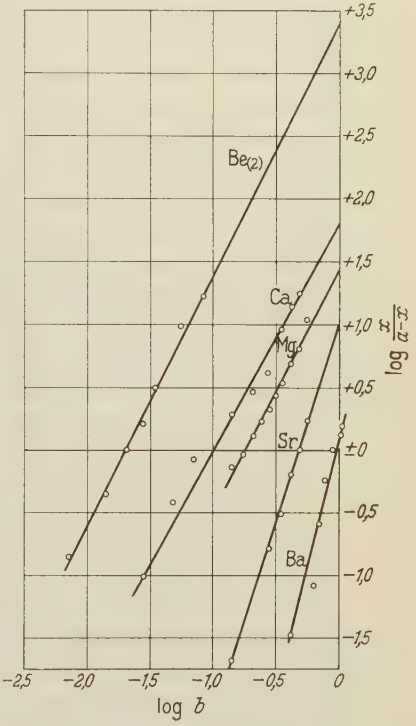


Abb. 2. Ermittlung der Zusammensetzung der einfachen Erdalkalimetalloxinate nach Bent u. French

Trägt man $\log \frac{x_o}{a-x_o}$ gegen $\log b$ auf (Abb. 2), so erhält man aus der Steigung einer ausgleichenden Geraden $[n + m] = 1{,}9$ für Be, Mg, Ca, 3,1 für Sr und 4,1 für Ba. Für die 3 leichteren Elemente ist also offensichtlich $n = 2$ ($m = 0$) entsprechend der Zusammensetzung $BeOx_2$, $MgOx_2$ und $CaOx_2$. (Bei sofortiger Extraktion des Berylliums, Kurve Be_1 in Abb. 1, würde man bei entsprechender Auswertung, trotz des nicht eingestellten Gleichgewichtes, ebenfalls eine Gerade mit der Steigung 1,2 bis 1,3 erhalten.) Beim Strontium sind 3, beim Barium 4 Oxin je Metallatom gebunden. Eine Fällung der Formel $BaOx_2 \cdot 2\,HOx$ wird bereits von Thilo u. Demant[13] erwähnt. Da nach unseren Ergebnissen diese Verbindung

* In der 4. Mitteilung[17] Gl. (1) befindet sich ein Druckfehler. Es muß dort $E = \frac{D_x}{k_x} \cdot c^n$ statt $E = \frac{D_x}{k_x} \cdot c$ heißen.

auch in Lösung existiert, sollte sie entweder als Bis-(8-hydroxychinolato)-bis-(8-hydroxychinolin)-barium [$BaOx_2(HOx)_2$] oder — um die anzunehmende Gleichwertigkeit der Oxinreste zu betonen — als Tetrakis-(8-hydrochinolato)-bariumsäure $H_2[BaOx_4]$ formuliert werden, in der Barium die Koordinationszahl 8 bestätigt. Entsprechend muß die Strontiumverbindung als Tris-(8-hydroxychinolato)-strontiumsäure $H[SrOx_3]$ formuliert werden, zumal offensichtlich „Salze" (Ionenassoziate) dieser „Säuren" mit organischen Aminen existieren, wie weiter unten gezeigt wird. Eine feste Verbindung der Zusammensetzung $[SrOx_2(HOx)]$ bzw. $H[SrOx_3]$ ist bisher noch nicht bekannt geworden. Jedoch hatte Dyrssen[5] schon durch Verteilungsversuche nachgewiesen, daß mehr als 2 Oxinreste an Sr gebunden sind, und eine dem Bariumoxinat analoge Formel mit 4 Oxin angenommen (vgl. dazu auch S. 223).

Aus den Ordinatenabschnitten der Geraden in Abb. 2 ergibt sich unmittelbar $-\log E$. Daraus folgt: Die Stabilität der Erdalkalimetalloxinate in dem zweiphasigen System nimmt in der Reihe Be—Ca—Mg—Sr—Ba ab; das Calciumoxinat ist also unter diesen Bedingungen stabiler als das Magnesiumoxinat. Es ist kein Widerspruch, daß bei Fällungen das $CaOx_2$ erst bei einem höheren p_H-Wert als $MgOx_2$ entsteht[2]. Aus unseren Versuchen folgt bei einem Vergleich mit der „Fällungsstabilität" jedoch, daß dann der Verteilungskoeffizient k_x des $CaOx_2$ beträchtlich größer sein muß als der des $MgOx_2$.

II. Verhalten der Erdalkalimetalloxinate bei Gegenwart von n-Butylamin

1. Beryllium

Unter den Bedingungen der quantitativen Magnesiumbestimmung[15] (0,1% = 0,007 m Oxin in Chloroform und 2 Vol-% = 0,2 m Butylamin in 10^{-4} m wäßriger Be-Lösung) wird im gesamten p_H-Bereich kein Beryllium extrahiert. Erst bei einer Aminkonzentration von 1,2 m ist bei p_H 11,3 mit 0,1% Oxin und gleichen Volumina der beiden Phasen eine Extraktion von 6% Be festzustellen. Eigenartigerweise wird bei Gegenwart von Butylamin bei gleicher Oxin- und Be-Konzentration nur halb so viel Be extrahiert wie bei Abwesenheit von Amin und längerem Stehenlassen (vgl. Abb. 1). Wurde bei konstantem Amingehalt (2 Vol-% = 0,2 m) der Oxingehalt der organischen Phase variiert, so ergab sich unter den Bedingungen der quantitativen Ca-Bestimmung (2% Amin, 2% Oxin) eine Extraktion von fast 30% der eingesetzten Be-Menge („Be_1" in Abb. 5). Bei den beiden Versuchen Be_2 in Abb. 5 wurden Oxin und Amin eine halbe Stunde vor der Extraktion zur wäßrigen Phase gegeben. Auch bei Gegenwart von Amin erfolgt demnach die Komplexbildung nur sehr langsam, und durch die Wartezeit ist eine erhebliche Verbesserung der Extraktion zu erreichen.

Abb. 3 zeigt die Absorptionsspektren je einer 10^{-4} m Be-Oxinatlösung in Chloroform, extrahiert mit und ohne Aminzusatz. Die Spektren unterscheiden sich wenig in Lage und Höhe der Maxima. Aus diesem Grunde und wegen der zögernden Gleichgewichtseinstellung wurde auf eine photometrische Bestimmung der Zusammensetzung des bei Gegenwart von Amin entstehenden Komplexes verzichtet. Er wurde jedoch auf folgende Weise präparativ dargestellt.

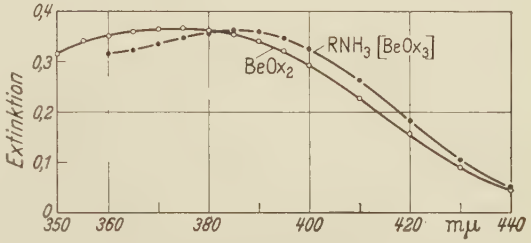


Abb. 3. Spektren der 10^{-4} m Berylliumoxinatlösungen in Chloroform

20 ml einer 1 m $Be(NO_3)_2$-Lösung, die je 0,1 m an KNa-Tartrat und NH_3 war, wurden auf 90° C erwärmt, mit überschüssigem Oxin versetzt und 10 min kurz unterhalb des Siedepunktes gehalten. Das unter Wasser geschmolzene Oxin nimmt dabei die Hauptmenge des Berylliums auf. Nach Abkühlen, bis die Oxinschmelze erstarrt war, wurde die überstehende wäßrige Lösung abgegossen und der Schmelzkuchen im Trockenschrank bei 80° C beginnend getrocknet. Durch langsame Temperatursteigerung auf 110° C und längeres Tempern bei dieser Temperatur bis zur Gewichtskonstanz wurde überschüssiges Oxin entfernt. Der gelbe Rückstand bestand aus stöchiometrisch zusammengesetztem $BeOx_2$, wie durch besondere Analyse geprüft wurde*.

Das $BeOx_2$ wurde in 75 ml warmem, wasserfreiem Chloroform gelöst und nach Zusatz von 1—2 g Oxin und 5 ml n-Butylamin 5 Std unter Rückfluß gekocht. Dabei fiel ein gelber Niederschlag aus. Nach Einengen der Lösung auf etwa 30 ml und Abkühlen wurde der Niederschlag, ~ 600 mg, scharf abgesaugt und ohne zu waschen der Analyse unterworfen. Aus mehreren Ansätzen wurden gefunden:

84,3% Oxin	(Mittelwert aus 3 bromatometrischen Titrationen von je 100 mg).
13,3% Butylamin	(Mittelwert aus 2 Titrationen von je 100 mg mit 0,05 n Schwefelsäure).
1,62% Beryllium	(Mittelwert aus 2 gravimetrischen Bestimmungen als Pyrophosphat [Einwaage je 300 mg]).

Daraus ergeben sich die Molverhältnisse:

$$Be : Ox : Amin = 1 : 3{,}2 : 1{,}0.$$

Der für die Formel $C_4H_9NH_3[BeOx_3]$ etwas zu hohe Oxingehalt ist auf anhaftendes Oxin zurückzuführen.

* Die beschriebene Methode der Unterwasserschmelze des Oxins haben wir mit Erfolg auch zur Darstellung zahlreicher anderer Metalloxinate ($ZrOx_4$, $HfOx_4$, $CrOx_3$ u. a., die auf anderem Wege nicht oder nur schwierig als stöchiometrische Verbindungen erhalten werden können) verwendet. Es handelt sich dabei um eine Verteilung des Metalloxinates zwischen Wasser und flüssigem Oxin, die trotz der niedrigeren Temperatur (~ 90° C) sehr viel glatter verläuft als die Umsetzung fester anorganischer Metallsalze mit geschmolzenem Oxin bei 200° C[17].

2. *Magnesium*

Die Extraktion des Magnesiums als n-Butylammonium-(8-hydroxychinolato)-magnesiat wurde schon an anderer Stelle[15] ausführlich beschrieben. Hier sei die Ermittlung der Zusammensetzung dieser Verbindung und ihre präparative Darstellung nachgetragen: Die Zusammensetzung der extrahierten Verbindung wurde nach Job[9] (vgl. auch 5. Mitteilung[16])* ermittelt. Zur Bestimmung des Oxingehaltes wurden 2 Versuchsreihen, I. Gesamtkonzentration (Mg + Oxin) 0,0035 m (liegende Kreuze in Abb. 4) und II. 0,002 m (Kreise), angesetzt. Um eine einheitliche graphische Darstellung zu ermöglichen, wird die Gesamtkonzentration der „kontinuierlich variierten" Komponenten stets gleich 100% gesetzt. In beiden Fällen wurde bei Gegenwart von 2% n-Butylamin bei p_H 11,3 extrahiert. Es ergeben sich Extinktionsmaxima bei 25% Mg der Gesamtkonzentration (Abb. 4), entsprechend einem Verhältnis Mg : Oxin = 1 : 3.

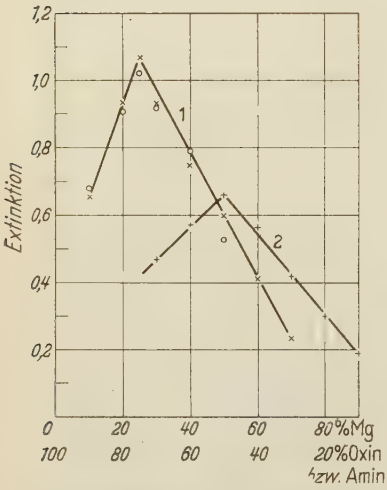


Abb. 4. Ermittlung der Zusammensetzung des Magnesiumoxinates bei Gegenwart von Amin nach Job. *1* Verhältnis Mg : Ox (× 0,0035 m, ○ 0,002 m Ausgangslösungen). *2* Mg: Amin; 10^{-2} m Ausgangslösungen

Zur Kontrolle wurde die Abhängigkeit der Extraktion von der Oxinkonzentration (0,7 bis 5,0 · 10^{-3}m) bei konstanter Aminkonzentration (0,2 m) und konstantem p_H-Wert (11,3; NH_3/NH_4Cl-Puffer) (Abb. 5) gemessen. Die Werte wurden, wie S. 214 beschrieben, nach der Methode von Bent u. French ausgewertet. Aus der Steigung der ausgleichenden Geraden (Abb. 6) folgt ebenfalls das Verhältnis

$$\text{Mg : Oxin} = 1 : 3.$$

Die Bestimmung des Amingehaltes in der extrahierten Verbindung wurde nach Job durchgeführt. Je eine 10^{-2} m $MgSO_4$-Lösung und 10^{-2} m wäßrige Butylaminlösung wurden in variablen Verhältnissen miteinander gemischt und dann mit einer $7 \cdot 10^{-3}$ m Oxinlösung in Chloroform geschüttelt. Man erhält ein Extinktionsmaximum bei 50% der Mg-Lösung (Abb. 4), entsprechend einem Verhältnis

$$\text{Mg : n-Butylamin} = 1 : 1.$$

* Die Methode der „kontinuierlichen Variation" wurde von Job nur für einphasige Systeme entwickelt. Die mathematische Grundlage für die Anwendung auf 2 phasige Systeme findet sich bei Werrmann[20]. Eine Zusammefnassung der verschiedenen Methoden zur Ermittlung der stöchiometrischen Zusammensetzung gelöster Verbindungen in mehrphasigen Systemen findet sich bei Umland[14]. Neuerdings wurden umfangreiche Untersuchungen dieser Art von Specker u. Mitarb.[12] durchgeführt.

Daraus folgt, daß eine Verbindung mit den Molverhältnissen

$$Mg : Oxin : Amin = 1 : 3 : 1$$

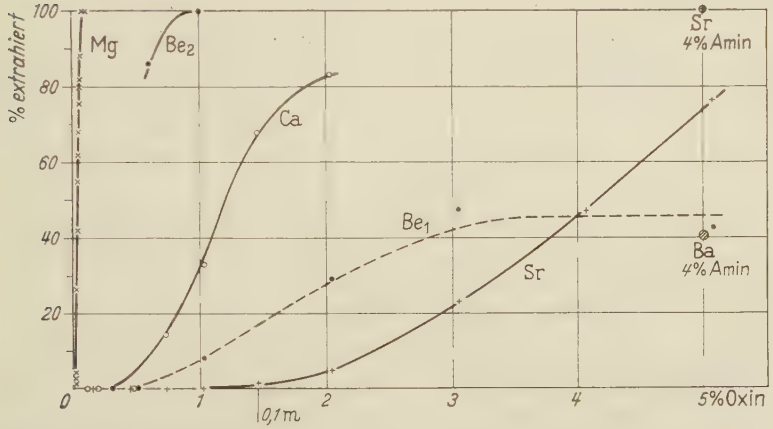


Abb. 5. Verteilung der Metalloxinate bei Gegenwart von 2 Vol-% n-Butylamin in Abhängigkeit von der Oxinkonzentration (p_H 11,3, Ca: p_H 10,8)

extrahiert wird, der wir die Formel eines Ionenassoziates n-Butylammonium-tris-(8-hydroxychinolato)-magnesiat

$$n\text{-}C_4H_9NH_3[MgOx_3]$$

zuschreiben.

Dieses Ergebnis wird in gewisser Weise gestützt durch die unter verschiedenen Bedingungen mit dem Spektralphotometer SP 500 der Fa. Unicam aufgenommenen Absorptionsspektren, die in Abb. 7 dargestellt sind. Präparativ hergestelltes, wasserfreies $MgOx_2$ (siehe unten) zu einer 10^{-4} molaren Lösung in wasserfreiem Chloroform gelöst ergibt Spektrum 1. Ist das Chloroform gleichzeitig 0,2 molar an Butylamin, erhält man eine Spektrenverschiebung entsprechend Kurve 2. Erhöht man den Butylaminzusatz weiter, so erreicht man schließlich als Grenzwert Kurve 3, die identisch ist mit dem Spektrum einer $2 \cdot 10^{-4}$ m Oxinlösung. Offensichtlich wird das $MgOx_2$ durch Butylamin zu freiem

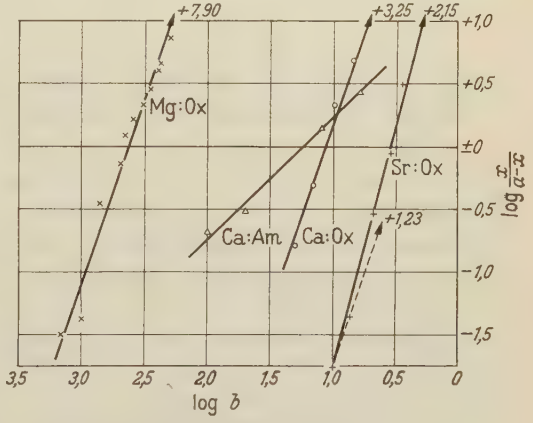


Abb. 6. Ermittlung der Zusammensetzung der Erdalkalimetalloxinate bei Gegenwart von Amin nach BENT u. FRENCH

Oxin und Magnesiumbutylamid zersetzt. Enthält dagegen die Lösung gleichzeitig überschüssiges Oxin ($7 \cdot 10^{-3}$ m) und Amin (0,2 m) so wird das Absorptionsmaximum der Kurve 1 bei 365 mμ auf 380 mμ bei gleichzeitiger Erhöhung des Extinktionskoeffizienten verschoben (Kurve 4). Man erhält identische Spektren, wenn man einerseits wasserfreies $MgOx_2$ in einer Chloroformlösung mit $7 \cdot 10^{-3}$ m Oxin und 0,2 m Amin löst, oder andererseits das Magnesium unter den früher[15] angegebenen

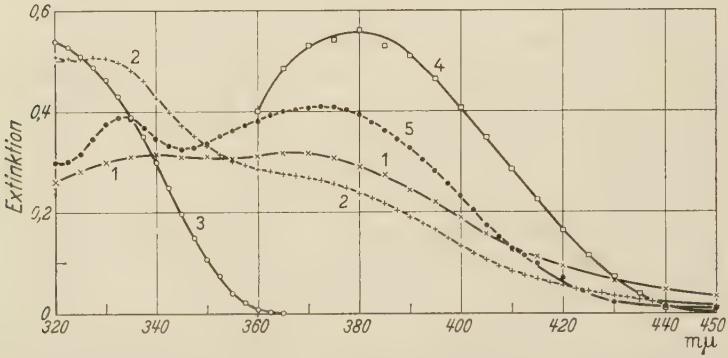


Abb. 7. Spektren der 10^{-4} m Magnesiumoxinate. *1* Wasserfreies $MgOx_2$ in wasserfreiem Chloroform. *2* wie *1*, Chloroform enthält 2 Vol-% n-Butylamin. *3* $2 \cdot 10^{-4}$ m Oxinlösung in Chloroform. *4* wie *1*, Lösung ist außerdem $7 \cdot 10^{-3}$ m an Oxin und 0,2 m (2 Vol-%ig) an n-Butylamin. *5* wie *1*, Lösung enthält 4 Vol-% Methanol

Bedingungen extrahiert. Das Spektrum wird durch einen Zusatz von 4% Methanol (bei Messung gegen eine entsprechende, Oxin, Amin und Methanol enthaltende Vergleichslösung) nicht merklich geändert im Gegensatz zu dem Spektrum der entsprechenden Calciumverbindung[17]. Bei Abwesenheit von Amin und überschüssigem Oxin erhält man durch Zusatz von 5% Methanol das Spektrum 5. Dabei hat sich die in Chloroform lösliche Verbindung $MgOx_2 \cdot 2\,CH_3OH$ (Bis-(8-hydroxychinolato)-di-methanol-magnesium) gebildet, die auf gleiche Weise wie die entsprechende Zink- oder Cadmiumverbindung[16] präparativ leicht zugänglich ist. Während Zink und Cadmium aber auch bei Gegenwart von Amin Koordinationskomplexe der Formel $MeOx_2 \cdot H_2O \cdot RNH_2$ oder $MeOx_2 \cdot ROH \cdot RNH_2$ bilden, bildet Magnesium bei Gegenwart von Amin nur das erwähnte Ionenassoziat $RNH_3[MgOx_3]$.

Es sei noch erwähnt, daß n-Butylamin mit gleicher Wirksamkeit durch n-Propylamin oder die sekundären Methyl-, Propyl- oder Butylamine ersetzt werden kann, wie aus der Darstellung der extrahierten Mg-Mengen in Abhängigkeit von der Kettenlänge des anwesenden Amins in Abb. 8 folgt. Vom prim. Methyl- oder Äthylamin sind — wohl wegen ihrer größeren Wasserlöslichkeit — erheblich größere Mengen anzu-

wenden. Keine entsprechenden Verbindungen wurden durch Extraktion bei Gegenwart von Triäthylamin, Triäthanolamin, Anilin oder Pyridin erhalten. Die präparativ darstellbaren Koordinationskomplexe der Formel $MgOx_2(ROH)_2$ mit Alkoholen eignen sich nicht gut zur Extraktion. Butylglykol ist jedoch schon von LUKE[10] dazu vorgeschlagen worden.

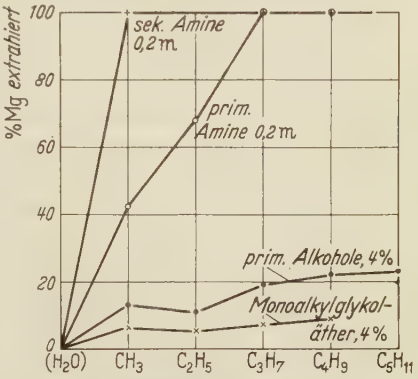


Abb. 8. Einfluß polarer organischer Reagentien auf die Extraktion des Magnesiumoxinates (Mg-Konz. $1 \cdot 10^{-4}$ m; Oxinkonz. $7 \cdot 10^{-3}$ m)

Die präparative Darstellung des Komplexes wurde in ähnlicher Weise durchgeführt wie beim Beryllium. Gefälltes $MgOx_2(H_2O)_2$ wurde bei 140° bis 160° C entwässert, in wasserfreiem Chloroform gelöst und nach Zusatz von Oxin und n-Butylamin einige Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei sich eine gelbe Substanz ausschied. Nach Einengen und Abkühlen der Lösung wurde der Niederschlag zur Entfernung überschüssigen Oxins mehrere Male mit Chloroform gewaschen. Nach Abdunsten des Butylamins und Chloroforms bei Raumtemperatur wurde die Substanz analysiert.

gef.			ber. für $C_4H_9NH_3[MgOx_3]$		
Mg-%	Amin-%	Oxin-%	Mg-%	Amin-%	Oxin-%
4,6; 4,9	12,2, 12,5	80,3	4,6	13,8	81,7

Der Mindergehalt an Oxin und Amin läßt auf eine geringe Zersetzung der Substanz beim Waschprozeß schließen. Der Komplex ist also nur bei Gegenwart überschüssigen Amins und Oxins stabil.

3. Calcium

Die analytische Anwendungsmöglichkeit der Extraktion des Calciums bei Gegenwart von Amin wurde bereits mitgeteilt[17]. Die Zusammensetzung der dabei entstehenden Verbindung wurde sowohl nach der Jobschen Methode, als auch nach BENT u. FRENCH ermittelt.

Zur Ermittlung des Ca : Ox-Verhältnisses nach JOB wurden je 0,014 molare Oxin- und Calciumlösungen in verschiedenen Verhältnissen gemischt und bei Gegenwart von 0,2 m Butylamin bei p_H 11,3 (NH_3/NH_4Cl-Puffer) mit Chloroform extrahiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 9 dargestellt. Das Maximum der Kurve liegt bei 25% Ca-Lösung, entsprechend dem Verhältnis Ca : Ox = 1 : 3. Zur Kontrolle wurde die Abhängigkeit der Ca-Extraktion von der Oxinkonzentration im Bereich 0,05—0,21 m bei Gegenwart von jeweils 0,2 m Butylamin und bei p_H 10,8 (NH_3/NH_4Cl-Puffer) ermittelt (Abb. 5, S. 219) und nach BENT u. FRENCH ausgewertet. Die Steigung der Geraden in Abb. 6 (S. 219)

entspricht dem Verhältnis Ca : Ox = 1 : 3. Aus dem Ordinatenabschnitt ($-\log E$) folgt, daß die Ca-Verbindung sehr viel unbeständiger ist als die entsprechende Mg-Verbindung. Für p_H 11,3 würde sich ein etwas höherer Wert ergeben, der aber immer noch sehr viel kleiner ist, als der des n-$C_4H_9NH_3[MgOx_3]$.

Zur Ermittlung der je Ca-Atom gebundenen Anzahl Aminmoleküle wurde die extrahierte Ca-Menge bei konstanter Oxinkonzentration (0,014 molar) und zwischen 0,01 und 0,16 molar variierter Butylaminkonzentration unter sonst gleichen Bedingungen wie oben bestimmt. Die Ergebnisse wurden nach Bent u. French umgerechnet und in Abb. 6 (S. 219) dargestellt. Die Steigung der Geraden entspricht dem Verhältnis Ca : Amin = 1 : 1. Die extrahierte Verbindung kann deshalb analog der Beryllium- und Magnesiumverbindung als n-Butylammonium-tris-(8-hydroxychinolato)-calciat, n-$C_4H_9NH_3[CaOx_3]$, formuliert werden.

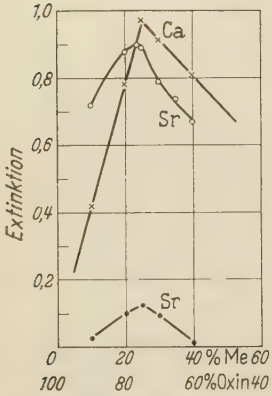


Abb. 9. Ermittlung der Zusammensetzung der Calcium- und Strontiumoxinate bei Gegenwart von Amin nach Job. Ca:Ox, 0,014 m Ausgangslösung; Sr:Ox, • 0,035 m; ○ 0,070 m Ausgangslösung

Versuche zur präparativen Darstellung des Trioxinatokomplexes scheiterten. Da es nicht gelang, das gefällte $CaOx_2(H_2O)_2$ zu entwässern, stellten wir $CaOx_2$ durch Unterwasserschmelze des Oxins (vgl. Be) dar. Es läßt sich dann bei 140° C vom überschüssigen Oxin befreien und entwässern. Man erhält ein schmutzig gelbgrünes Produkt, das sich in wasserfreiem Chloroform oder Benzol gelbgrünlich löst. Erhitzt man eine solche Lösung mit überschüssigem Oxin und Amin, so erhält man auch nach mehrstündigem Erhitzen keine dem Mg und Be analoge Verbindung. Engt man die chloroformische Lösung ein, so fällt das normale $CaOx_2$ wieder aus.

Läßt man die chloroformische Lösung des wasserfreien Ca-Oxinats ohne Amin- und Oxinzusatz 6—10 Std bei Zimmertemperatur stehen, so verfärbt sich die Lösung über Grün nach kräftig Blau. Absorptionsmessungen zeigen ein Maximum bei 595 mμ, während die Absorptionswerte bei 385 mμ etwa um $^1/_3$ des ursprünglich gemessenen Wertes zurückgehen. Bei Zugabe von Amin zur chloroformischen $CaOx_2$-Lösung verschwindet die blaue Farbe augenblicklich und geht in Gelb über. Bei Zugabe von Alkohol färbt sich die Lösung zunächst violett und geht nach einigen Tagen in Gelb über. Möglicherweise liegt eine Reaktion des $CaOx_2$ mit dem Chloroform vor, denn eine benzolische Lösung behält ihre ursprüngliche gelb-grüne Färbung auch nach mehrtägiger Standzeit bei. (Vgl. Stevens[12a].)

4. Strontium

Unter den gleichen Bedingungen wie beim Beryllium, Magnesium und Calcium wurde auch Strontium in Gegenwart von 0,2 m (= 2 Vol-%) Butylamin als Oxinat zwischen Wasser und Chloroform verteilt. Die Extraktion beginnt bei einer Oxinkonzentration von 0,1 m (= 1,45%). 76% der eingesetzten Metallmenge werden mit einer 0,35 m (= 5%) Oxin-Chloroformlösung extrahiert (vgl. Abb. 5, S. 219).

Erhöht man aber die Aminkonzentration auf das Doppelte (4 Vol-%), so läßt sich das Strontium mit einer 5%igen Oxin-Chloroformlösung bei p_H 11,3 noch quantitativ extrahieren. Unter diesen Bedingungen ist es auch möglich, eine Eichkurve aufzunehmen, die im Bereich von 1,7—10,5 μg Sr/ml gradlinig verläuft mit einem „prakt." mol. dek. Extinktionskoeffizienten $\varkappa_{S38E} = 5940$ ($\pm$ 40). Hiermit wurde im Rahmen dieser Arbeit der Strontiumgehalt bestimmt. Die Methode kann aber nicht allgemein empfohlen werden, denn wegen des hohen Oxin- und Amingehaltes ist der Reagentienblindwert extrem hoch. Die optische Dichte der Lösungen ist so groß, daß im Elko II-Photometer nur noch $^1/_2$ cm-Küvetten benutzt werden können. Da die Extinktion der Lösungen um 2—3% während der ersten halben Stunde nach der Extraktion abnahm, wurde immer genau 15 min nach Extraktionsbeginn gemessen.

Die Zusammensetzung des bei p_H 11,3 und bei Gegenwart von 4 Vol-% n-Butylamin extrahierten Komplexes wurde nach der Jobschen Methode bestimmt. Die Summe der Konzentrationen des Metallions und des Oxins wurde relativ klein gewählt: 0,035 m bzw. 0,070 m in 2 Versuchsreihen. Unter diesen Bedingungen wurden 2 Kurven mit Maxima bei 25 bzw. 24% der Strontiumausgangslösung erhalten (Abb. 9, S. 222). Das entspricht dem Verhältnis Sr : Ox = 1 : 3 bzw. 1 : 3,2. Die bei der höheren Gesamtkonzentration erhaltene Abweichung vom Molverhältnis 1 : 3 ist bemerkenswert im Hinblick auf die Messungen bei sehr hohem Oxingehalt:

Wertet man nämlich die in Abb. 5 (S. 219) dargestellten Ergebnisse nach der Methode von Bent u. French aus (Abb. 6, S. 219), so erhält man eine ausgleichende Gerade mit der mittleren Steigung 1 : 4 (= Sr : Ox), und nur im unteren Teil der Kurve, bei kleinen Oxinkonzentrationen, entspricht die Steigung noch Sr : Ox = 1 : 3, wie es mit der Jobschen Methode erhalten wurde. Hieraus folgt, daß nur bei kleinen Oxinkonzentrationen (und zwangsläufig höheren Aminkonzentrationen) ein dem Be, Mg und Ca entsprechender Komplex $C_4H_9NH_3[SrOx_3]$ entsteht. Bei hohen Oxinkonzentrationen bildet sich offenbar ein Komplex mit dem höheren Oxinanteil Sr : Ox = 1 : 4, wie ihn Dyrssen bereits für die Extraktion des Strontiumoxinates bei Abwesenheit von Amin angenommen hatte.

Infolge der hohen Fehlergrenze war eine direkte Ermittlung der pro Strontiumatom gebundenen Anzahl Aminmoleküle nicht möglich. Es kann deshalb nur indirekt auf die Existenz eines Butylammonium-tris- bzw. Dibutylammonium-tetrakis-(8-hydroxychinolato)-strontiates $C_4H_9NH_3[SrOx_3]$ bzw. $(C_4H_9NH_3)_2[SrOx_4]$ geschlossen werden.

Die Bildung von aminhaltigen Verbindungen folgt aus

a) der stark zunehmenden Extrahierbarkeit des Strontiumoxinates mit zunehmender Aminkonzentration. (Zum Beispiel werden mit 5%iger

Oxinlösung aus einer 10^{-4} m Strontiumsalzlösung bei p_H 11,3 extrahiert: Ohne Amin 25% Sr, bei Gegenwart von 2 Vol-% Butylamin 76% Sr, mit 4 Vol-% Amin 100% Sr.)

b) der kleineren Konstanten bei Gegenwart von Amin, $E = 10^{-2,2}$ für $(n + m) = 4$ bzw. $10^{-1,2}$ für $n = 3$ gegenüber $E = 10^{-0,98}$ (Abb. 2) bei Abwesenheit von Amin. Die Butylammonium-Verbindung des Strontiumoxinates ist also in dem zweiphasigen System etwas stabiler als die zugehörige „freie Säure" $H[SrOx_3]$, aber merklich instabiler als die Ca-Verbindung $C_4H_9NH_3[CaOx_3]$.

Eine präparative Darstellung des mit Amin extrahierten Komplexes scheiterte aus gleichen Gründen wie beim Calcium. Löst man wasserfreies Sr-Oxinat in wasserfreiem Chloroform, so wird bei längerem Stehen die ursprünglich schmutzig gelbgrüne Lösung blau. Absorptionsmessungen zeigen ähnliche Ergebnisse wie beim Ca-Oxinat.

5. Barium

Unter den Bedingungen der Extraktion des Berylliums, Magnesiums und Calciums (2 Vol-% Amin) geht auch mit einer 0,35 m (= 5%) Oxin-Chloroformlösung keine meßbare Menge Barium in die organische Phase über. Wählt man dagegen die Bedingungen zur quantitativen Sr-Extraktion (5% Oxin, 4 Vol-% n-Butylamin), so werden etwa 40% des eingesetzten Bariums extrahiert. Eine Verbesserung der Extraktion durch Erhöhung der Oxin- und/oder Aminkonzentration ist möglich. Wegen der hohen Untergrundextinktion ist aber eine photometrische Bestimmung dann nicht mehr durchführbar. Aus den gleichen Gründen konnte auf photometrischem Wege auch nicht die Zusammensetzung der extrahierten Verbindung ermittelt werden. Es wurde nur — wie beim Strontium — indirekt aus der Erhöhung der extrahierten Menge Barium durch Aminzusatz auf die Existenz eines Butylammoniumoxinatobariates geschlossen, dessen Zusammensetzung aus Analogiegründen $(C_4H_9NH_3)_2[BaOx_4]$ betragen dürfte.

Die präparative Darstellung des Butylammonium-oxinatobariates wurde analog wie beim Calcium und Strontium versucht. Das durch Unterwasserschmelze hergestellte Bariumoxinat läßt sich auch durch mehrstündiges Behandeln bei 140° C nicht vollständig von überschüssigem Oxin befreien. Nach 10stündiger Behandlung erhält man eine schmutzig gelb-grüne Substanz, die aus Ba : Ox = 1 : 2,5 besteht. Löst man diese Verbindung in wasserfreiem Chloroform, so erhält man die gleichen Effekte wie bei analogen Versuchen mit Ca und Sr. Eine Butylammonium-oxinato-Verbindung des Bariums konnte daraus durch Zugabe von Oxin und Amin nicht hergestellt werden.

Zusammenfassung und Diskussion

Werden Lösungen zweiwertiger Metalle mit 8-Hydroxychinolin gefällt, so bilden sich normalerweise die Dihydrate[16] $MeOx_2(H_2O)_2$ mit der Koordinationszahl 6. Be, Mg und die Erdalkalimetalle folgen ebenfalls dieser Regel mit Ausnahme des Bariums[13], das ein Oxinat der

Formel $BaOx_2(HOx)_2$ bzw. $H_2[BaOx_4]$ mit der Koordinationszahl 8 bildet. Vom Beryllium ist ein Dihydrat nicht sicher bekannt.

Bei einer Verteilung der Metalloxinate zwischen Wasser und Chloroform werden wasserfreie Verbindungen extrahiert, da die Dihydrate in Chloroform nicht löslich sind. Dabei bilden sich Dioxinate $MeOx_2$ mit der Koordinationszahl 4 nur vom Magnesium, Calcium und Beryllium, von letzterem mit erheblicher Verzögerung eventuell über ein teilweise extrahierbares basisches Berylliumoxinat. Obwohl die Stabilität der Dioxinate von oben nach unten im Periodensystem abnimmt, wird eigenartigerweise $MgOx_2$ weniger gut extrahiert als $CaOx_2$. Das hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß die Löslichkeit der Dioxinate in Chloroform mit abnehmendem Atomgewicht des Erdalkalimetalles abnimmt. Vom Barium wird die bekannte Verbindung $H_2[BaOx_4]$ extrahiert und beim Strontium konnte eine neue Verbindung mit der Koordinationszahl 6, $H[SrOx_3]$, nachgewiesen werden. Mit Calcium entsteht möglicherweise eine entsprechende Verbindung in geschmolzenem 8-Hydroxychinolin bei 200° C[17]. Diese Verbindungen werden als „Säuren" formuliert, wie es Bullwinkel u. Noble[3] mit der Trioxinatouranylsäure $H[UO_2Ox_3]$ machen, denn diese „Säuren" vermögen mit Aminen „Salze" zu bilden.

Die Extraktion der Tris- bzw. Tetrakis-(8-hydroxychinolato)-verbindungen wird nämlich erheblich gesteigert, bzw. für Be, Mg und Ca überhaupt erst ermöglicht, durch Alkylamine, mit denen sich die Ionenassoziate $RNH_3[MeOx_3]$ (vom Be, Mg, Ca, Sr) bzw. $(RNH_3)_2[MeOx_4]$ (vom Sr und Ba) bilden. Unter diesen Umständen tritt sogar beim Beryllium eine Verbindung mit der für Be ungewöhnlichen Koordinationszahl 6 auf. Allerdings bildet sich diese Verbindung nur sehr langsam. In Chloroform ist sie schwer löslich, so daß sie, ebenso wie die leichter lösliche Mg-Verbindung, durch Fällung mit Amin + Oxin aus Chloroform präparativ hergestellt werden kann. Auf Grund qualitativer Beobachtungen nimmt die Löslichkeit der Trioxinatoverbindungen, ebenso wie die der einfachen Oxinate, von oben nach unten im Periodensystem zu, die Stabilität dagegen ab. Die Ionenassoziate des Strontiums und Bariums sind bereits so instabil, daß die Verbindungsbildung mit dem Amin nur indirekt aus der Beeinflussung der Extraktion geschlossen werden kann.

Die von oben nach unten im Periodensystem zunehmende Löslichkeit im Chloroform und die abnehmende Stabilität der Trioxinatoverbindungen $RNH_3[MeOx_3]$ im Verein mit der geringen Bildungsgeschwindigkeit des $RNH_3[BeOx_3]$ bedingen, daß für Magnesium ein Optimum der Extrahierbarkeit erreicht wird. Für analytische Zwecke ist außerdem besonders günstig, daß — ebenfalls wegen der gegeneinander wirkenden Löslichkeit in Chloroform und der Stabilität — die Extrahierbarkeit des

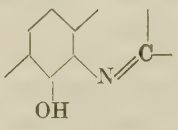
normalen $MgOx_2$ besonders klein ist. (In diesem Falle wird für $CaOx_2$ ein Optimum erreicht, wenn man $BeOx_2$ wegen der geringen Bildungsgeschwindigkeit außer Betracht läßt.) Diesen besonders günstigen Umständen ist die Bestimmungsmethode für Mg als $RNH_3[MgOx_3]$[15] zu verdanken, die im Hinblick auf Arbeitsaufwand, Empfindlichkeit und Selektivität sehr viel günstiger als die $MgOx_2$-Extraktion bei Gegenwart von Monobutylglykoläther nach Luke[10] ist.

Ungünstiger ist die quantitative Extraktion und photometrische Bestimmung des Calciums als $RNH_3[CaOx_3]$[17]. Jedoch kann sich diese Methode durchaus mit der Mg-Extraktion nach Luke[10] messen und ist ihrerseits wiederum der $CaOx_2$-Extraktion bei Gegenwart von Monobutylglykoläther überlegen, die von Jankowski u. Freiser[8], wohl in Analogie zu der Methode von Luke, angegeben wurde.

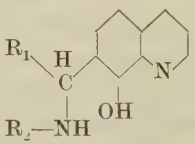
Die nahezu quantitative Extraktion des Strontiums als Oxinatverbindung nach Dyrssen[5] läßt sich ebenfalls verbessern und quantitativ gestalten, wenn Amine anwesend sind. Allerdings ist dann eine photometrische Bestimmung des Strontiums in der Chloroformphase nicht mehr zu empfehlen, weil durch den hohen Oxin- und Amingehalt der Reagentienblindwert zu hoch wird. Auch gelingt die Abtrennung von Barium nicht mehr vollständig. Barium kann unter den Bedingungen der quantitativen Strontiumextraktion (5% Oxin, 4 Vol-% Amin) bereits zu 40% extrahiert werden. Mit weiter erhöhter Oxin- und Aminkonzentration ist auch eine quantitative Extraktion des Bariums, jedoch keine unmittelbare photometrische Bestimmung mehr möglich.

Da es leicht gelingt, aus den chloroformischen Lösungen der Ionenassoziate die Erdalkalimetalle und Magnesium mit Wasser (p_H-Bereich 5—8) zurückzuextrahieren, wobei fast alle anderen, bei p_H 11,3 extrahierbaren Elemente in der organischen Phase verbleiben, bietet sich diese Methode in besonderen Fällen zur Abtrennung der Erdalkalielemente von anderen Elementen an. Dabei kann durch sukzessive Änderung der Oxin- und Aminkonzentration eine Trennung Mg—Ca—(Sr + Ba) erzielt werden.

Wir glauben, daß mit der Aminmethode das Optimum dessen erreicht ist, was das normale 8-Hydroxychinolin als Reagens bei der Extraktion der Erdalkalimetalle leisten kann. Wesentliche Verbesserungen erwarten wir nur noch durch Veränderung des Oxinmoleküls unter Beibehaltung der charakteristischen chelatbildenden Gruppierung I

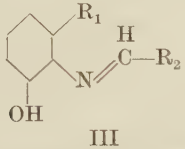


I

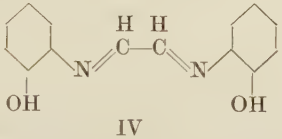


II

Nach bisherigen vorläufigen Untersuchungen gehören alle Verbindungen, die eine bessere Extraktionsmöglichkeit der Erdalkalimetalle versprechen, nicht dem Ionenassoziattyp der allgemeinen Formel $[RNH_3]_m\ [MX_{n+m}]$, sondern einem Koordinationstyp MX_n (ROH, $RNH_2)_2$ an, wie er beim Zink und Cadmium[16] bzw. bei den Dialkoholverbindungen der Erdalkalioxinate auftritt (X = 2zähniger Komplexbildner). Die durch Mannich-Reaktion in 7-Stellung substituierten Oxinderivate[18] des Typs II, die die erforderlichen Koordinationsliganden (-NH-) im Molekül enthalten, reagieren ausgezeichnet mit Magnesium, jedoch fast gar nicht mehr mit Calcium. Eine erhöhte Reaktionsfähigkeit für Calcium (und die schwereren Erdalkalimetalle) bei gleichzeitig herabgesetzter Reaktionsfähigkeit gegenüber Magnesium wird durch Aufspaltung des N-Ringes im Oxin erreicht (III).



III



IV

Eine Verbindung dieses Typs, das Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil) (IV), wurde bereits von Goldstein u. Stark-Meyer[6] für eine Tüpfelreaktion auf Calcium vorgeschlagen. Wir werden in Kürze über eine sehr empfindliche quantitative Bestimmungsmethode für Calcium als Dialkohol-Koordinationskomplex mit diesem Reagens berichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der chemischen Industrie danken wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit.

Literatur

[1] Bent, A. E., u. C. L. French: J. Amer. chem. Soc. **63**, 568 (1941). — [2] Berg, R.: Das o-Oxychinolin „Oxin". Stuttgart 1935, S. 31. — [3] Bullwinkel, E. P., u. P. Noble jr.: J. Amer. chem. Soc. **80**, 2955 (1958). — [4] Claassen, A., L. Bastings u. J. Visser: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 373 (1954); vgl. diese Z. **146**, 359 (1955). — [5] Dyrssen, D.: Särtryck ur Svensk Kem. Tidskr. **67**, 311 (1955). — [6] Goldstein, D., u. C. Stark-Meyer: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 437 (1958); vgl. diese Z. **169**, 123 (1959). — [7] Hoffmann, W.: Diss. Hannover 1957. — [8] Jankowski, C., u. H. Freiser in Morrison, G. H., u. H. Freiser: Solvent Extraction in Analytical Chemistry, New York u. London 1957, S. 199. — [9] Job, P.: Ann. Chim., Sér. 10, **9**, 113 (1928); Sér. 11, **6**, 96 (1936). — [10] Luke, C. L.: Analyt. Chemistry **28**, 1443 (1956); vgl. diese Z. **156**, 205 (1957). — Luke, C. L., u. M. E. Campbell: Analyt. Chemistry **26**, 1778 (1954); vgl. diese Z. **148**, 383 (1955/56). — [11] Motojima, K.: Bull. chem. Soc. Japan **29**, 71 (1956); vgl. diese Z. **156**, 134 (1957). — [12] Specker, H., M. Cremer u. E. Jackwerth: Angew. Chem. **71**, 492 (1959). — [12a] Stevens, H. M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 389 (1959). — [13] Thilo, E., u. B. Demant: Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1048 (1939). — [14] Umland, F.: Habilitationsschrift, Hannover 1957. — [15] Umland, F., u. W. Hoffmann: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 234 (1957); vgl. diese Z. **162**, 118 (1958). — [16] Umland, F., u. W. Hoffmann: diese Z. **168**, 268 (1959). — [17] Umland, F., u. K.-U. Meckenstock: diese Z. **165**, 161 (1959). — [18] Umland, F., u. K.-U. Meckenstock: Angew. Chem. **71**, 373 (1959). — [19] Umland, F., u. H. Puchelt: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 334 (1957). — [20] Werrmann, R.: Diplomarbeit, Hannover 1955.

Priv. Doz. Dr. F. Umland, Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule, Hannover, Callinstraße 46

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Eine titrimetrische Bestimmung von Wasserstoff, der als Wasser und/oder Fluorwasserstoff in Urantetrafluorid oder Magnesiumfluorid vorliegt, führt W. M. Wise[1] aus, indem er 20 g UF_4 oder 10 g MgF_2 im Nickelschiffchen, welches bei 800° C 10 min ausgeglüht worden ist, auf 500° C erhitzt. Über die Probe strömt Stickstoff, der mit konz. Schwefelsäure, Ascarit, Magnesiumperchlorat und Phosphorpentoxyd getrocknet worden ist, mit einer Geschwindigkeit von 35 ml/min. Das entweichende Gas wird zunächst bei 300° C über Na_2CO_3 (14—30 mesh), mit dem sich HF zu Wasser umsetzt, und dann durch 10 ml Karl-Fischer-Reagens geleitet. Nach $1^1/_2$ Std wird der Überschuß mit einer Lösung von Wasser in Methanol (2 mg/ml) zurücktitriert. Die Bürette ist mit einem Rohr verschlossen, welches mit Drierite gefüllt ist. In gleicher Weise wird ein Blindwert ermittelt. Vor Inbetriebnahme der Apparatur muß 1 Tag lang N_2 hindurchgeleitet werden. — Das Karl-Fischer-Reagens wird mit 1 Volumteil Pyridin und 2 Teilen Cellosolve so stark verdünnt, daß 1 ml etwa 1,5 mg H_2O entspricht.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1001—1003 (1959). Mallinckrodt Chem. Works, St. Charles, Mo. (USA). G. Denk

Spuren Wasserstoffperoxyd und Kupfer(II)-ionen lassen sich nach den Untersuchungen von L. Erdey und J. Inczédy[1] photometrisch über die katalytische Farbreaktion mit dem Glykosid *Phlorrhizin* bestimmen. — *Ausführung.* Bei der Wasserstoffperoxydbestimmung gibt man die Probelösung zu einem Gemisch von 0,25 ml 0,001 m Kupfersulfat-, 0,25 ml 0,1 m Borax-, 4 ml $1^0/_0$iger Phlorrhizinlösung und 2,5 ml 0,05 n Natronlauge und füllt mit Wasser zur Marke (25 ml) auf. Die entstandene Rotfärbung wird unter Einhaltung definierter Wartezeiten im Pulfrich-Photometer mit dem Filter S 50 gemessen. Der p_H-Wert der Lösung muß 12 betragen (Kontrolle mit Glas-Kalomelelektroden). Die H_2O_2-Konzentration im Endvolumen darf 10^{-4} Mol/l nicht übersteigen. Die Farbreaktion ist spezifisch. Hypobromit, Hypochlorit, Peroxydisulfat, Permanganat und mit Sauerstoff gesätt. Lösungen geben keinen Effekt. 10^{-8} Mol H_2O_2/l sind noch zu photometrieren. Auf ähnliche Weise läßt sich Kupfer bestimmen. Bei p_H 9 besteht Proportionalität zwischen Extinktion und Kupfermenge. Die hier entstehende Gelbfärbung absorbiert maximal bei 460 mμ. $4 \cdot 10^{-6}$ Mol Cu/l sind noch gut wahrnehmbar. Eisen(III), Chrom(III), Mangan(II), Nickel(II) und Kobalt(II) geben die Reaktion nicht; größere Mengen stören jedoch durch das Ausfallen der Hydroxyde.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 438—444. Techn. Univ. Budapest (Ungarn). E. Bankmann

Die gemeinsame quantitative Bestimmung von Natrium und Kalium mittels Ionenaustauscherharz wird nach É. M. Pichler[1] so ausgeführt, daß die Kalium, Natrium und unter Umständen Calcium enthaltende Lösung durch eine, mit einem Ionenaustauscher in der Calciumform gefüllte Säule läuft und das gegen Natrium und Kalium ausgetauschte Calcium mit einer ÄDTA-Lösung gemessen wird. Es wird ein mit Wasserstoff oder Natrium gesätt. Harz, z. B. Dowex 50, mit 2 n Calciumchloridlösung so lange gewaschen, bis die Konzentration der ablaufenden Lösung der Waschlösung gleich wird. Dann wird die Versuchslösung aufgegeben,

die Säule mit Wasser gewaschen und ein Anteil des Eluats titriert. Die in Milliäquivalent gemessene Menge Calcium ist der gemeinsamen Menge von Kalium und Natrium gleich. Bei der Verwendung von 30—50 ml Harz von der Korngröße 0,3 bis 0,5 mm, werden von der Versuchslösung 10—50 ml (3—10 mÄq. Alkalimetalle enthaltend) aufgegeben. Die Durchlaufgeschwindigkeit beträgt 3.3 ml/min. Nach dem Waschen mit 200 ml Wasser wird im Meßkolben aufgefüllt, 20—25 ml werden titriert. Die Zeitdauer einer Bestimmung beträgt 45—60 min, die Genauigkeit $\pm 2\%$. Um die Versuchszeit zu verkürzen und die Methode zur *Betriebskontrolle in Zuckerfabriken* gebrauchen zu können, werden kleinere Säulen mit 10 ml Harz, Korngröße von 0,2 mm, 0,1—0,5 mÄq. Kalium und Natrium enthaltende Lösungen mit derselben Durchlaufzeit verwendet und die ganze Endlösung titriert. In diesem Fall ist der Zeitbedarf 15 min, die Genauigkeit beträgt $\pm 5\%$. Aminosäuren stören nicht.

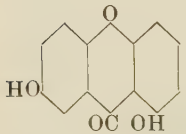
[1] Magyar Kémikusok Lapja **14**, 127—129 (1959) [Ungarisch]. Inst. industr. Zuckerforsch., Budapest (Ungarn). J. Plank

Für die komplexometrische Titration kleiner Mengen von Ammonium- und Kaliumionen neben anderen Alkalimetallen haben F. S. Sadek und Ch. N. Reilley[1] zwei Verfahren entwickelt. Ammoniumionen allein werden mit einer Lösung von Quecksilber(II)-ÄDTA umgesetzt und die nach der Gleichung $HgY^{2-} + NH_4^+ = HgYNH_3^{2-} + H^+$ entstandenen Wasserstoffionen mit Natronlauge titriert. Die Reaktion wird nur durch Phosphat gestört, nicht durch freies Ammoniak. Ammonium- und Kaliumionen zusammen werden mit Tetraphenyloborat ausgefällt. Der Niederschlag wird in N,N-Dimethylformamid gelöst und mit überschüssiger Quecksilber(II)-ÄDTA-Lösung versetzt, wobei die Reaktion $4\,HgY^{2-} + (C_6H_5)_4B^- + 4\,H_2O = H_3BO_3 + 4\,C_6H_5Hg^+ + 4\,HY^{3-} + OH^-$ abläuft. Die entstandene Äthylendiamintetraessigsäure wird mit Magnesiumnitratlösung titriert. — *Ausführung. Ammoniumionen.* Man stellt in einer 0,1 m Lösung von Quecksilber(II)-ÄDTA (siehe unten) p_H 6,8 ein durch Titration mit verd. Salpetersäure oder Natronlauge gegen einen Mischindicator aus 6 Tr. einer $0{,}1\%$igen Lösung von Bromthymolblau in Methanol und 3 Tr. einer $0{,}1\%$igen wäßrigen Lösung von Brillantrot oder Ponceau PXO bis zum Umschlag nach Stahlgrau. Dann gibt man so viel der Probelösung hinzu, daß, bezogen auf Ammoniumionen und freies Ammoniak, die Quecksilber-ÄDTA-Lösung noch im Überschuß vorliegt und titriert die entstandenen H^+-Ionen mit 0,1 n Natronlauge bis die gelbe Lösung wieder grau ist. Zur genauen Endpunktseinstellung empfiehlt es sich, drei Vergleichslösungen zu bereiten, in denen mit Phosphatpuffer die p_H-Werte 6,6, 6,8 und 7,0 eingestellt werden. Bei Gegenwart von Ca, Mg, Cu und Fe titriert man einen aliquoten Teil mit ÄDTA-Lösung, gibt zu einem anderen Teil die entsprechende Menge ÄDTA-Lösung, stellt p_H 6,8 ein und verfährt weiter wie oben. — *Ammonium- und/oder Kaliumionen.* Die neutrale Probelösung mit höchstens 10 mg der zu bestimmenden Ionen verdünnt man auf 50 ml, gibt 0,5 ml konz. Salzsäure und 10 ml Natriumtetraphenyloboratlösung (siehe unten) hinzu, rührt, filtriert nach 5 min und wäscht 2—3mal mit Wasser. Den Niederschlag löst man in möglichst wenig (4—10 ml) N,N-Dimethylformamid, versetzt mit überschüssiger Quecksilber(II)-ÄDTA-Lösung, stellt p_H 4,5—6 ein und verdünnt auf 200 ml. Man neutralisiert mit Natronlauge, gibt Pufferlösung (40 g NH_4NO_3 in 150 ml Wasser gelöst, mit konz. Ammoniak auf p_H 10 gebracht und auf 500 ml verdünnt) und so viel einer $0{,}1\%$igen Lösung von Eriochromschwarz T in Methanol hinzu, bis die Lösung klar blau ist und titriert dann das freigesetzte ÄDTA mit 0,1 m Magnesiumnitratlösung bis zum Umschlag nach Rot. — Die 0,1 m *Quecksilber(II)-ÄDTA-Lösung* erhält man durch Mischen von äquivalenten Mengen ÄDTA- und saurer Quecksilbernitratlösung;

anschließend stellt man mit carbonatfreier Natronlauge p_H 6,8 ein. — Zur *Darstellung der Tetraphenyloboratlösung* löst man 3 g Natriumtetraphenyloborat in 100 ml Wasser, schüttelt mit 0,5 g Al_2O_3 und filtriert. — Das verwendete Wasser soll durch Ionenaustauscher entsalzt sein.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 494—498 (1959). Univ. Chapel Hill, N. C. (USA).
G. Denk

Kupfer. *Zum Nachweis von Kupferionen* empfehlen M. Ja. Šapiro und Š. I. Jablunovsky[1] eine neue katalytische Reaktion, nämlich die Luftoxydation von o-Aminophenol in ammoniakalischer Lösung, die durch Kupferionen beträchtlich beschleunigt wird. Man versetzt 1 ml der Probelösung und 1 ml Wasser mit je 0,2 ml 0,1%iger Ammoniaklösung und 0,1 ml 0,1%iger wäßriger o-Aminophenollösung. Bei Anwesenheit von mehr als 0,01 μg Cu/ml tritt die Gelbgrünfärbung der Probe beträchtlich schneller als die der Blindlösung ein. Silberionen geben die gleiche Reaktion; Alkalien, Erdalkalien, Mg, Be, Al, Zn, Cd, Se, Te, Fe^{3+}, Ni, UO_2^{2+}, Pb, Mn^{2+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, Co, Ce^{3+}, Ti^{4+}, VO_3^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, PO_3^{3-} stören nicht. (Die Elemente, welche einen Hydroxydniederschlag bilden, bis zu 2000fachem Überschuß!) — *Für den Nachweis von Cu, Al und* Fe^{3+} eignet sich auch eine 0,02%ige alkoholische Lösung von „Eixanthon“ (I), welches bei p_H 6,6—7,4 einen gelben Komplex mit diesen Elementen bildet. Nachweisgrenze (μg/ml): Cu 0,1 (Fe^{3+} 0,1; Al^{3+} 0,1). Man kann 1 μg Cu in 1 ml Lösung neben der 1000fachen Menge Li, K, Na, Ag, NH_4^+, Rb, Mg, Sr, Ca, Zn, As^V, neben der 100fachen Menge Pb, Ce, Te, Ti, neben der 10fachen Menge Ba und der 5fachen Menge Mo^{VI} nachweisen. NO_2^-, Th, Ni stören.



I

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 246—247 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Medizin. Inst. Pirogov, Odessa, UdSSR. H. Wunderlich

Zur photometrischen Kupferbestimmung liefert W. Nielsch[1] einen Beitrag. Die Methode beruht auf der Extinktionsmessung des Kupferchelats mit *Cyclohexandiamintetraessigsäure* (Komplexon IV) bei 720 mμ (Zeiss-Elko II, Filter S72E) im p_H-Bereich 5—10. Das Beersche Gesetz ist von 20—110 μg Cu/ml erfüllt. Anionen (Sulfat, Chlorid, Bromid, Nitrat) und Puffersubstanzen beeinflussen die Meßwerte nicht. Nitrose Gase und salpetrige Säure müssen entfernt werden. Störungen durch Metallionen sind nicht untersucht.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 419—423. Mannheim. E. Bankmann

Auch F. Bermejo-Martínez und R. Rey-Mendoza[1] beschreiben die *spektrophotometrische Bestimmung von Kupfer mit 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure. — Ausführung.* In ein 25 ml-Kölbchen gibt man die Cu-Lösung, 3 ml wäßrige 5%ige Reagenslösung, 10 ml der Pufferlösung vom p_H 5 nach Clark und Lubs und einige Tropfen 2 n Natronlauge. Dann füllt man mit Wasser auf und mißt die Lichtabsorption unter Verwendung des Ilford-Rotfilters 608 im Spekker, Hilger & Wats-Absorptiometer in 1 cm-Corex-Zellen. Ein Blindwert wird mitgeführt und eine Eichkurve aufgestellt. Fe^{III}, Ni^{II}, Mn^{III} und Co^{III} stören. Von 10—540 μg Cu/ml liegt eine lineare Funktion zwischen Lichtabsorption und Konzentration vor. — In der Arbeit wird außerdem die Absorptionskurve des Cu-Chelats aufgenommen und diskutiert und mit anderen Cu-Chelaten verglichen.

[1] An. Soc. espaň. Fisíca Quím., Ser. B, **55**, 299—304 (1959). Fac. Ci., Santiago de Compostela (Spanien). Irmgard Pfitzer

Zur spektralphotometrischen Bestimmung mittlerer Kupferkonzentrationen (10—130 μg Cu/ml) läßt sich nach A. K. Majumdar und C. P. Savariar[1] das *Dinatriumsalz der Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure (Tiron)* verwenden. Das Reagens bildet mit zweiwertigem Kupfer einen zwischen den p_H-Werten 6,1 und 6,9 beständigen, löslichen, grüngelb gefärbten 1:2-Komplex, Cu $[C_6H_2O_2(SO_3Na)_2]$, für dessen Dissoziationskonstante der Wert $5{,}28 \cdot 10^{-6}$ ermittelt wurde. Im Absorptionsspektrum der wäßrigen Komplexlösungen tritt ein flaches Absorptionsmaximum bei 375 mμ auf. Die bei dieser Wellenlänge und bei genügender Reagenskonzentration (mindestens 1%) gemessenen Extinktionen folgen im Bereich von 0—130 (im Text 10—160) μg Cu/ml dem Beerschen Gesetz. Die Extinktionswerte stellen sich beim Zusammengeben der Reagentien augenblicklich ein und bleiben mindestens 24 Std lang unverändert. Der optimale Anwendungsbereich der Methode liegt bei Kupfergehalten zwischen 50 und 160 μg/ml. Die Ionen Fe^{3+}, Ti^{4+}, Ce^{4+}, UO_2^{2+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, MoO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, VO_3^-, Au^{3+} und Ag^+ sowie OsO_4 stören die Bestimmung; bei den folgenden Ionen sind die in Klammern angeführten Konzentrationen in μg/ml maximal zulässig: Al^{3+} (50), As^{3+} (30), Be^{2+} (5), Bi^{3+} (6), BO_3^{3-} (10), Cd^{2+} (20), Co^{2+} (4), Hg^{2+} (10), Mg^{2+} (30), Mn^{2+} (2), Ni^{2+} (5), Sb^{3+} (10), Sn^{2+} (5), Sn^{4+} (5), Th^{4+} (2), Zn^{2+} (15) und Zr^{4+} (5).

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 53—57 (1959). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). H. Hartkamp

Polarographische Untersuchungen an Kupferchelaten. W. Hoyle und T. S. West[1] haben in systematischen polarographischen Messungen an Kupfersulfatlösungen (0,002 m, 0,4 m an Eisessig, p_H 2,5, mit 0,025% Gelatine) festgestellt, daß sich das Chelatisierungsvermögen von 20 *verschiedenen Aminopolycarboxylsäuren* (*Komplexone*, als Natriumsalz verwendet) sehr gut aus der Verschiebung des Halbstufenpotentials ablesen läßt, wenn auf das Halbstufenpotential für das Kupfer(II)-chelat von *Di-(2-hydroxyäthyl)-glycin* von — 0,02 V bezogen wird, dessen Komplexstabilitätskonstante log K — 8,1 beträgt. $\Delta E_{1/2}$ gegen Δ log K sind unter diesen Bedingungen bis zu $\Delta E_{1/2}$ — 0,4 V gut einander proportional. 10 ml Kupferlösung werden einfach mit 0,3 ml 0,1 m Komplexonlösung versetzt, von Sauerstoff befreit und polarographiert (t = 5,2 sec). Analoge Messungen mit 0,001 m Cadmiumsulfatlösung (0,4 m an Eisessig, p_H 2,5, ohne Gelatine) führten zu weniger eindeutigen Beziehungen.

[1] Talanta (London) **2**, 158—164 (1959). Univ. Edgbaston, Birmingham (England). K. Cruse

Als Laufmittel für die papierchromatographische Trennung von Kupfer, Silber und Gold schlagen G. Weidmann und J. Drabner[1] *n-Tributylphosphat* vor, das mit Salzsäure äquilibriert und mit Methanol im Verhältnis 2:1 gemischt wird. — Die R_f-Werte von Cu steigen mit der Normalität der Salzsäure, die zur Äquilibrierung verwendet worden ist, an. Ab 9,5 n bleiben die R_f-Werte fast konstant (0,57). — Au wandert dicht hinter der Lösungsmittelfront und zeigt keine Abhängigkeit von der Normalität der Salzsäure. — Ag wird durch Tributylphosphat aus wäßriger Lösung nicht extrahiert und wandert erst durch den Zusatz an Methanol ein wenig vom Startpunkt weg. — Die Versuche wurden auf Schl. & Sch.-Papier 2043b (5×20 cm) aufsteigend mit je 20 μg Metall als Chlorid bei 22° C in 4 Std durchgeführt. Die Wanderung des Kupferions konnte an seiner schwach gelblichen Färbung erkannt werden, es wurde außerdem mit α-Benzoinoxim angefärbt. Ag und Au wurden mit methanolischer Dimethylaminobenzylidenrhodaninlösung identifiziert.

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **60**, 138—139 (1959). Univ. Graz (Österreich). Margot Zimmermann

Zur Bestimmung von Spuren Kupfer und Kobalt (0—7 μg) und zu ihrer Abtrennung von Eisen, Nickel, Zink, Cadmium, Mangan und Wismut chromatographieren D. M. Smith und J. R. Hayes[1] die mit Tetrachlorkohlenstoff bei p_H 9,6—9,8 aus der Lösung der Analysensubstanz extrahierten Dithiocarbaminate auf einer Kieselgelsäule mit einem Entwickler aus Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (1:1). Dabei werden Kobalt und Kupfer voneinander und von nicht zu großen Mengen Eisen, Nickel, Mangan, Zink, Cadmium und Wismut gut getrennt. Durch Zusatz von Natriumpyrophosphat zur Probenlösung wird die Extraktion der Dithiocarbaminate von Eisen und Mangan hintangehalten. Bei der chromatographischen Trennung ist Kieselgel als Adsorbens besser geeignet als Aluminiumoxyd. Das zur Entwicklung der Chromatogramme verwendete 1:1-Gemisch aus Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform ist hinsichtlich der Trennwirkung, der Schärfe der Zonen und der Arbeitsgeschwindigkeit optimal: Bei kleineren Chloroformgehalten wird keine oder nur eine mangelhafte Trennung erzielt; bei größeren Chloroformgehalten werden die Zonen breit und diffus. Die Färbung der Dithiocarbaminate von Kupfer und Kobalt in den entsprechenden Eluatfraktionen ist nicht intensiv genug, um sie zur hinreichend genauen und empfindlichen photometrischen Bestimmung der beiden Elemente benutzen zu können. Deshalb überführen die Verff. die Elemente Kupfer und Kobalt nach Zerstörung der Dithiocarbaminate in die entsprechenden Dithizonchelate, die mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert und anschließend photometriert werden. Nach den Bedingungen der nachstehenden Arbeitsvorschrift stören lediglich größere Mengen Wismut. Die an synthetischen Proben und bei der Analyse von pflanzlichem Material gewonnenen Werte sind befriedigend genau und reproduzierbar. — *Arbeitsvorschrift.* In einem 125 ml-Schüttelzylinder vermischt man 25 ml einer Ammoniak-Ammoniumchloridpufferlösung (p_H 9,6—9,8) mit 15 ml einer 10%igen Natriumpyrophosphatlösung und mit der Lösung der Analysensubstanz, gibt 2 ml einer 0,1%igen Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung hinzu und läßt 1 min lang stehen. Danach extrahiert man während 3 min mit 2—3 ml destilliertem und getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff. Nach dem Absitzen der Phasen zieht man die organische Phase ab und läßt sie zur Trocknung durch ein mit wasserfreiem Natriumsulfat beschicktes, am unteren Ende mit einer Glasfritte verschlossenes Rohr (8×1 cm) fließen. Die Extraktion und die Trocknung der Extrakte wird noch zweimal wiederholt, das Trockenrohr wird schließlich mit Tetrachlorkohlenstoff nachgespült. Das gesamte Extraktvolumen soll etwa 10 ml betragen. Diesen Extrakt gibt man auf die Trennsäule, die zuvor mit einer Aufschlämmung von aktiviertem Kieselgel in Tetrachlorkohlenstoff beschickt worden ist (Füllhöhe 6,5—10 cm, Fließgeschwindigkeit beim Aufgeben 0,5 ml/min). Anschließend wird mit einer 1:1-Mischung aus Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff bei einer Fließgeschwindigkeit von 0,3—0,4 ml/min entwickelt. Die an ihren Farben kenntlichen Fraktionen von Kupfer (braun, R_f 0,16) und Kobalt (grün, R_f 0,057) werden in getrennten 25 ml-Erlenmeyern aufgefangen, zur Trockne eingedampft, mit 0,75 ml konz. Schwefelsäure und 0,3 ml 60%iger Perchlorsäure versetzt und bis zur völligen Entfärbung auf 200—250° C erhitzt. Nach Abkühlung verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und neutralisiert durch tropfenweisen Zusatz von 50%iger Natronlauge gegen Methylrot als Indicator. Nach erneutem Ansäuern mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure gibt man Natronlauge bis zum Indicatorumschlag nach Gelb hinzu. Die Kobaltlösung wird dann mit Wasser verdünnt, ebenso die Kupferlösung nach Zusatz von einem Tropfen konz. Salzsäure. Bei Anwesenheit von mehr als 7 μg Kupfer oder Kobalt verdünnt man die betreffende Lösung in einem 25 ml-Meßkolben bis zur Marke. — Zur *Kupferbestimmung* gibt man in zwei 125 ml-Schüttelzylinder je 20 ml 0,03 n Salzsäure und 2 Tr. einer 10%igen Hydroxylammoniumchloridlösung; in den einen Zylinder gibt man eine gemessene Menge einer Kupfer-

Standardlösung (10,3 μg Cu/ml), in den anderen die Analysenlösung oder einen aliquoten Anteil davon. Nach Zusatz von je 10 ml einer 0,01%igen Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff schüttelt man beide Zylinder 10 min lang und mißt dann die Extinktionen der organischen Phasen bei 510 mμ gegen reines Lösungsmittel. Die gesuchten Kupfergehalte entnimmt man einer Eichkurve, die mit den Standardwerten kontrolliert bzw. korrigiert wird. — Zur *Bestimmung des Kobalts* gibt man in zwei Schüttelzylinder je 25 ml Ammoniak-Ammoniumchlorid-Pufferlösung (p_H 9,60—9,80). In einen der Zylinder gibt man eine gemessene Menge einer Kobalt-Standardlösung (8,95 μg Co/ml), in den anderen die Analysenlösung oder einen aliquoten Anteil davon. Durch Verdünnen mit Wasser macht man die Lösungsvolumina in beiden Zylindern gleich. Nach Zusatz von je 10 ml 0,0021 bis 0,0027%iger Dithizonlösung schüttelt man höchstens 5 min lang, läßt die Phasen sich trennen und mißt die Extinktionen der Extrakte bei 545 mμ gegen reinen Tetrachlorkohlenstoff. Unter den vorstehenden Bedingungen ist die Konzentration an freiem Dithizon im Kobaltextrakt gering und ebenso wird die Extinktion des Kobalt-dithizonchelates unempfindlich gegen kleine p_H-Schwankungen. Die Meßwerte folgen dem Beerschen Gesetz.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 898—902 (1959). State Univ., Univ. Park, Pa. (USA).
H. Hartkamp

Silber und Thallium lassen sich nach A. K. Mukherji und B. R. Sant[1] sehr gut mit Tetraphenyloborat nach der Methode der Hochfrequenztitration titrieren. Wird die Silber- oder Thalliumnitratlösung mit 0,1 n Natriumtetraphenyloboratlösung titriert, so tritt der Äquivalenzpunkt (1:1) am Oscillometer (Fa. Sargent, Modell V) ausgezeichnet als Knickpunkt hervor. Auch die umgekehrte Titration ist durchführbar. Bei Titration von 100 ml 10^{-3} bis 10^{-4} m Lösungen liegt der Fehler bei 1%.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 608—610 (1959). State Univ., Baton Rouge, La. (USA).
K. Cruse

Eine elektrometrische Methode ohne Kompensation zur Goldbestimmung mit Mohrscher Salzlösung entwickeln S. K. Čirkov und V. S. Romanova[1]. Au^{3+} wird dabei durch das Eisen(II)-salz stufenweise über Au^{1+} als Zwischenstufe zum metallischen Zustand reduziert. Als Indicatorelektrode dient (bei Raumtemperatur und in saurer Lösung) Gold oder vergoldetes Pt. Vergleichselektrode ist eine Kupfersulfatelektrode. Beide Elektroden werden über einen Widerstand von $\sim$ 20000 Ohm kurzgeschlossen. Als Indicatorinstrument wird ein Zeigergalvanometer oder Mikroamperemeter verwendet. Das Potential der Goldelektrode ist durch die Au-Konzentration und den äußeren Widerstand bestimmt, während das Potential der Kupfersulfatelektrode während der Titration unverändert bleibt. Analysiert werden Juwelierschmelzen, die sich außer aus Gold noch aus Ag und Cu zusammensetzen. Die Auflösung der Probe (Einwaage $\sim$ 0,18 g) erfolgt in 15 ml Königswasser, wobei Au und Cu in Lösung gehen und AgCl ausfällt. Man setzt der Lösung, ohne den Niederschlag abzufiltrieren, 5 ml 10%ige $CuSO_4$-Lösung zu, da das Kupfer einen günstigen Einfluß auf die Form der Titrationskurve ausübt. Dann neutralisiert man mit 30%iger Alkalilauge bis zur beginnenden Dunkelfärbung des AgCl-Niederschlages (Ag_2O-Bildung) und säuert anschließend mit 5 ml 80%iger Phosphorsäure an. Titriert wird mit $\sim$0,05 $FeSO_4^-$-Lösung in 5%iger Schwefelsäure. Der bei der Titration auftretende Polarisationsstrom ermöglicht die Aufzeichnung normaler Titrationskurven, deren vertikaler Teil die Reduktion des Au anzeigt. Ein Teil des zu reduzierenden Goldes setzt sich — dem Faradayschen Gesetz entsprechend — an der Goldkathode ab und verursacht somit Fehler,

die aber nur in der Größenordnung von 10^{-6} g liegen und durch Erhöhung des äußeren Widerstandes sowie Verringerung der Titrationszeit um das 10—20fache herabgedrückt werden können.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 198—201 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Uralische Staatl. Univ. „A. M. Gorkij", Sverdlovsk (UdSSR). O. Gautsch

Über Isochinolin für den mikroskopischen Nachweis der Edelmetalle Gold, Platin, Iridium, Ruthenium und Palladium berichtet H. F. Schaeffer[1] in Fortsetzung seiner früheren Arbeiten[2]. Als Reagentien verwendet der Verf. eine 0,4 m Lösung von Isochinolin in 1 n Salzsäure (I) und eine 0,8 m Lösung von Ammoniumrhodanid (II). — *Gold* läßt sich noch in Mengen von 10 μg mit I, aber nur zu 25—30 μg mit I und II als Mischung nachweisen; es bilden sich charakteristische gelbe bzw. bei I + II rotorange Nadeln auf dem Objektträger. — 20 μg *Platin* lassen sich mit I als gelbe Plättchen nachweisen. Hierbei stören Ammoniumionen nicht. Das gleiche gilt für den Nachweis mit der I + II-Mischung. — *Palladium* läßt sich nur mit der Mischung von I und II in Mengen bis zu 2 μg als braune charakteristische Kristalle nachweisen. — *Ruthenium* kann bis zu 8 μg leicht, bis zu 4 μg nach 10 min mit I aber nicht mit der Mischung identifiziert werden. — 75 μg *Iridium* erkennt man mit I an roten Kriställchen. — *Osmium* und *Rhodium* können so nicht nachgewiesen werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1111—1112 (1959). Coll. Emporia, Kan. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **23**, 1674 (1951); Proc. Indiana Acad. Sci. **60**, 162 (1950); vgl. diese Z. **137**, 264 (1952/53); **140**, 62 (1953). Klaus Brodersen

Die fluorimetrische Bestimmung von Beryllium im Submikrogrammbereich mit Morin (2′,4′,3,5,7-Pentahydroxyflavon) haben C. W. Sill und C. P. Willis[1] durch Verwendung eines wirksamen Puffers, eines Fluorescenzstandards aus (selbstgefertigtem) Glas an Stelle der üblichen Chininsulfatlösung und von Komplexbildnern verbessert, so daß 0,2 μg Be mit einem Fehler von 0,8% (Sicherheit 95%) bestimmt werden können und eine Erfassungsgrenze von 0,0004 μg Be (11 ml Endvolumen) erreicht wird. Die Fluorescenz-Konzentrationsbeziehung ist von 0—1 μg Be/26 ml linear. Gemessen wird mit dem Beckman-Spektralphotometer DU mit Fluorescenzzusatz (Wolframlampe und Corning-Filter Nr. 4015 mit maximaler Durchlässigkeit bei 540 mμ) und Temperiereinrichtung. Der Einfluß der Temperatur auf die Fluorescenz ist beträchtlich, sie ist daher auf $\pm$ 0,1° C konstant zu halten. Die Abhängigkeit der maximalen Fluorescenz von der Morinkonzentration (und natürlich besonders von der Reinheit des Reagens) ist eingehend untersucht. $2{,}5 \cdot 10^{-4}$% Morin ist als optimaler Wert angegeben. Der Einfluß der Alkalität auf die Fluorescenz von ungepufferten Lösungen ist deutlich ausgeprägt. Die Zugabe von Piperidinpuffer bringt hier stabile Verhältnisse. Die katalytische Wirkung von Kupferspuren auf die Luftoxydation des Morins und damit eine Abnahme des Fluorescenzleuchtens läßt sich durch Zugabe von Triäthanolamin-Äthylendiamintetraessigsäure beheben. Der Zusatz von Alkalistannit ist eine weitere Vorsichtsmaßnahme. Auf die Vermeidung von Berylliumverlusten infolge von Hydrolyse oder Komplexbildung (z. B. mit Pyrophosphat) ist besonders zu achten. — *Arbeitsweise.* Das Beryllium liegt nach den Vorarbeiten in etwa 0,5 ml 72%iger Perchlorsäure vor. Man fügt genau 3 ml 8,2 m Natronlauge und 3 Tr. 0,01%ige Chininsulfatlösung zu, neutralisiert tropfenweise mit 72%iger Perchlorsäure bis eine leuchtendblaue Fluorescenz bei UV-Beleuchtung auftritt, gibt 1 Tr. $HClO_4$ im Überschuß zu und überführt die deutlich saure Lösung in ein 25 ml-Meßkölbchen (das Volumen darf nicht mehr als 17 ml betragen). Nach dem Zusatz von 0,5 ml Triäthanolamin-ÄDTA-Lösung (3 ml farbloses Amin und 5 g

ÄDTA-Dinatriumsalz in 95 ml Wasser lösen) wird tropfenweise solange mit 1 n Natronlauge versetzt, bis die Fluorescenz verschwindet plus 2 Tr. Überschuß; sodann fügt man 0,5 ml frische Alkalistannitlösung (2,4 g NaOH und 1,5 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$/50 ml Wasser) zu. Nach dem Umschütteln gibt man 5 ml Piperidinpuffer (10 g Hydrazinsulfat, 5 g ÄDTA-Dinatriumsalz und 50 ml redest. Piperidin auf 500 ml verdünnt) zu und mischt wieder. Es wird sorgfältig zur Marke aufgefüllt. Schließlich wird 1 ml Reagenslösung (7,8 mg Morin in 25 ml 95%igem Äthylalkohol lösen, zu 25 ml 8,2 m Natriumperchloratlösung und 2 Tr. 10%iger ÄDTA-Lösung geben und mit Wasser auf 100 ml auffüllen) durch Eintauchen unter die Oberfläche einpipettiert, gründlich durchgemischt, exakt auf die gewünschte Temperatur gebracht und gegen einen Blindansatz gemessen. Mengen von 1 mg *Al*, *As*, *B*, *Ca*, *Cd*, *Ga*, *In*, *Mg*, *Pb* und *Zn* stören nicht. Ag, Bi, Hg sowie vermutlich Au und die Platinmetalle über 10 μg stören ernstlich infolge Reduktion zum Metall durch das Stannit. Y, Sc, La und Li fluorescieren ebenfalls, ebenso Th und Zr. Die Seltenen Erden und Cr^{III} stören durch ihre starke Eigenabsorption im Meßgebiet. Unlösliche Niederschläge (z. B. SiO_2, $Na_2U_2O_7$ u. a.) schließen Beryllium ein und entziehen es so der Reaktion mit Morin. Die Anwendung der Methode zur *Berylliumbestimmung in Staub*, *Filterpapier*, *Knochenasche*, *Urin*, sogar in *Erzen* und *Stahl* ist ausführlich beschrieben. Die extrem hohe Empfindlichkeit läßt sehr kleine Einwaagen bzw. große Verdünnungen zu, so daß sich die genannten Störungen praktisch nicht mehr bemerkbar machen. Andererseits läßt sich Beryllium sehr einfach durch Extraktion mit Acetylaceton in Chloroform selektiv abtrennen und/oder anreichern. Dieses Verfahren ist ebenfalls genau beschrieben. Die einzige, ernsthafte Störung durch Aluminium läßt sich durch die Extraktion mit Thenoyltrifluoraceton umgehen. Viele weitere wertvolle Einzelheiten sind der umfangreichen Originalarbeit zu entnehmen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 598—608 (1959). U.S. Atomic Energy Commission, Idaho Falls, Idaho (USA). E. Bankmann

Magnesium. Zur direkten komplexometrischen Halbmikrobestimmung von Magnesium empfiehlt R. H. Maier[1] die Verbindung *1-Azo-2-hydroxy-3-(2,4-dimethylcarboxanilido)-naphthalin-1'-(2-hydroxybenzol)* (*„Magon"*) als neuen Indicator. Der beste p_H-Bereich ist 10,0—10,5. Der übliche Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer ist weniger gut geeignet und wird durch Borat oder Tetraborat ersetzt. Der Farbumschlag erfolgt von Gelbrot nach Blauviolett bis Blau. Anwesendes Calcium wird mittitriert (vor dem Magnesium). Es kann vorteilhaft durch Fällung als Calciumwolframat entfernt werden. Kupfer und Eisen stören, lassen sich jedoch mit Kaliumcyanid maskieren. Der Indicator wird in Methanol gelöst, außerdem wird der Probelösung zusätzlich Methanol (30—80%) zugefügt. Die mitgeteilten Ergebnisse sind sehr gut.

[1] Nature (London) **183**, 461—462 (1959). Univ. Arizona, Tucson (USA).
E. Bankmann

Die Titration von Calcium und von Kupfer mit ÄDTA an polarisierten Quecksilberelektroden (amalgamierten Golddrahtelektroden)[1] haben A. E. Martin und Ch. N. Reilley[2] beschrieben. Im Prinzip beruht die Methode darauf, daß sich bei Zugabe von Quecksilber(II)-Komplex z. B. in Ammoniakpufferlösung im Austausch mit Metallion ein Quecksilberpolyamin oder in Acetatpufferlösung ein Acetat bildet und diese Reaktion bei Titration mit ÄDTA unmöglich wird sobald eine dem Gehalt an Metallion äquivalente ÄDTA-Menge zugefügt wurde. Beide entstehenden Quecksilberverbindungen sind aber an Amalgamelektroden elektroaktiv. — *Vorschrift.* 30 ml einer 0,02 m Lösung von Quecksilber(II)-ÄDTA (aus dem Nitrat und dem Dinatriumsalz hergestellt und auf p_H 7 eingestellt), 8,5 ml Pufferlösung und

10 ml der etwa 0,025 m Metallnitratlösung werden auf etwa 170 ml aufgefüllt und unter Rühren mit 0,05 m Dinatrium(äthylendinitrilo)tetraacetatlösung titriert. Der Endpunkt kann potentiometrisch bei konstantem Strom (I), amperometrisch (II) oder nach der Dead stop-Methode (III) abgelesen werden. Zur Calciumbestimmung wird Ammoniak-Ammoniumnitrat-Pufferlösung (2 m), zur Kupferbestimmung 2 m Acetatpufferlösung empfohlen. Nach Methode I wird in beiden Fällen mit 5 bis 10 μA gearbeitet und der Spannungsverlauf zwischen beiden Amalgamelektroden am p_H-Meter verfolgt, nach Methode II wird Ca bei $-0{,}050$ V, Cu bei $+0{,}250$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode titriert, in beiden Fällen werden bei der Dead stop-Methode 50—100 mV verwendet. Bei der Bestimmung von 1,63—20,24 mg Ca und von 0,97—16,77 mg Cu werden Fehler von über 1% nur in Ausnahmefällen gefunden. — Sehr ausführlich wird der Verlauf der Titration auch an Stromspannungskurven verfolgt und diskutiert, ferner der Einfluß der Alterung, der Pufferkonzentration, des p_H-Wertes und der Anwesenheit von Halogenid oder Sulfat. Auch die Abhängigkeit der Titrationskurven von der angelegten Spannung und Stromstärke ist eingehend untersucht. Auf die Anwendung polarisierter Quecksilberelektroden zur Regelung eines Metallgehalts in Lösung ist hingewiesen.

[1] Reilley, Ch. N., u. R. W. Schmid: Analyt. Chemistry **30**, 947 (1958); vgl. diese Z. **166**, 42 (1959). — [2] Analyt. Chemistry **31**, 992—1001 (1959). Univ. Chapel Hill, N. C. (USA). K. Cruse

Die direkte Bestimmung von Calcium neben Magnesium läßt sich nach F. S. Sadek, R. W. Schmid und Ch. N. Reilley[1] durch chelatometrische Titration mit *ÄGTA [Äthylenglykolbis(β-aminoäthyläther)-N:N'-tetraessigsäure]* gegen Zincon als Indicator durchführen, da der Calciumkomplex eine wesentlich höhere Stabilitätskonstante besitzt als die entsprechende Magnesiumverbindung ($\log K = 11{,}0$ bzw. 5,2). Anschließend kann Magnesium mit ÄDTA gegen Eriochromschwarz T titriert werden. Auch Gemenge aus Zink, Calcium und Magnesium lassen sich in ähnlicher Weise analysieren. — *Arbeitsverfahren. Ca-Mg.* Man stellt in der Probelösung mit Natronlauge oder Salzsäure annähernd p_H 5 ein, gibt Pufferlösung (40 g NH_4NO_3 in 300 ml Wasser, mit Ammoniak auf p_H 9,5 gebracht und auf 500 ml verdünnt), 2—3 Tr. Zinconlösung (0,2 g in 5 ml 0,1 n Natronlauge, auf 100 ml verdünnt) und so viel Zink-ÄGTA-Lösung (10 ml 0,1 m Zinksalzlösung mit der äquivalenten Menge 0,1 m ÄGTA-Lösung gemischt, mit NaOH neutralisiert und auf 100 ml verdünnt), zu, daß die Lösung deutlich blau ist, und titriert Calcium mit 0,1 m ÄGTA-Lösung bis zur Entfärbung. Dann maskiert man das Zink und etwa anwesendes Kupfer mit KCN, fügt so viel Eriochromschwarz T (mit NaCl 1:100 gemischt) hinzu, daß die Lösung weinrot wird und titriert mit ÄDTA-Lösung (37,225 g $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$/l) bis zum Umschlag nach Blaugrün. — *Zn-Ca-Mg.* Die annähernd neutrale Probelösung versetzt man mit Pufferlösung, 2—3 Tr. Zinconlösung und titriert das Zink mit *Tetraäthylenpentamindihydrosulfatlösung (Tetren;* 3,855 g/l) bis zum Umschlag nach Orangegelb. Ca und Mg werden dann in gleicher Weise titriert wie oben beschrieben. — Die Einstellung der ÄGTA-Lösung erfolgt durch potentiometrische Titration mit Hg-Elektrode gegen Zink- oder Calciumsalzlösung, ebenso die der Tetrenlösung gegen Zinksalzlösung.

[1] Talanta (London) **2**, 38—51 (1959). Univ. Chapel Hill, N. C. (USA).
G. Denk

Zur gravimetrischen Bestimmung von Calcium und Strontium empfehlen A. P. Terentev, K. I. Litvin und E. G. Ruchadze[1] in Fortführung früherer Untersuchungen[2] die *Fällung als Sulfat mit Dimethylsulfat in wäßriger Dioxanlösung (Fällung aus homogener Lösung). a) Bestimmung von Calcium* (in reinen Lösungen!). Die 20—120 mg Ca enthaltende neutrale bis schwach-saure Lösung wird auf 20 bis

25 ml verdünnt, mit 40—50 ml Dioxan versetzt und auf 60—70° C erhitzt. Dann fügt man in einem Guß 5 ml Dimethylsulfat zu und beläßt 20—25 min bei 40—50° C. Man filtriert ab, wäscht 2—3 mal mit Dioxan, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther, saugt 10 min Luft durch den Niederschlag, trocknet bei 90° C zur Gewichtskonstanz und wägt als $CaSO_4 \cdot {}^1/_2\, H_2O$. Zur Wägung als $CaSO_4$ wird der gewaschene Niederschlag bei 600—800° C getrocknet. — *b) Trennung des Calciums von Barium.* Die neutrale 13—50 mg Barium und 50—300 mg Calcium in Form ihrer Chloride enthaltende Lösung wird mit Wasser auf 70—80 ml verdünnt, mit 5—15 ml Glycerin versetzt (wodurch die $CaSO_4$-Fällung verhindert wird) und bei 60—70° C mit 5 ml Dimethylsulfat versetzt. Man beläßt 30 min bei dieser Temperatur, filtriert dann den ausgefallenen $BaSO_4$-Niederschlag ab, wäscht, und trocknet bei 140° C. Filtrat und Waschwässer werden auf 20—25 ml eingeengt, mit 50 ml Dioxan versetzt und wieder auf 60—70° C erhitzt. Nach 15—20 min fällt Calciumsulfat aus und wird wie unter a) bestimmt. *c) Zur Bestimmung von Calcium neben Eisen-, Aluminium- und/oder Ammoniumchlorid* muß der ausgefällte Niederschlag umgefällt werden. *d) Die Fällung von Strontium* wird, wie unter *a)* für Calcium beschrieben, durchgeführt. Der Niederschlag wird geglüht und als $SrSO_4$ ausgewogen. Verff. haben dieses Verfahren als Schnellmethode auf die *Untersuchung von Kalkstein und Tonen* angewandt und eine leidliche Übereinstimmung mit nach anderen Methoden erhaltenen Werten erzielt.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 288—293 (1959). [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Lomonosov-Univ. u. Bergwerks-Inst. Moskau. — [2] Terentev, A. P., E. G. Ruchadze u. K. I. Litvin: Ž. anal. Chim. **11**, 55 (1956); vgl. diese Z. **154**, 50 (1957). H. Wunderlich

Zur Abtrennung des Strontium-90 von einem großen Überschuß an Calcium verwendet P. S. Davis[1] einen Kationenaustauscher in der Natriumform (Zeo-Karb 225) in einer 10 ml-Kolonne mit 0,9 cm innerem Durchmesser. Bei einem Gehalt von 1 g Na_2-ÄDTA je 25 mg Sr oder Ca in der Lösung wird aus der Säule bei p_H 5,25 nur das Calcium aber kein Strontium eluiert. Das Strontium-90 läßt sich anschließend mit 3 n Salzsäure aus der Säule entfernen. Diese Trennmöglichkeit beruht auf der größeren Stabilität des Ca-ÄDTA-Komplexes ($K = 11{,}0$) gegenüber dem entsprechenden Sr-ÄDTA-Komplex ($K = 8{,}63$).

[1] Nature (London) **183**, 674—675 (1959). Austr. Atom. Energ. Commission, Lucas Heights, N. S. W. (Australien). Klaus Brodersen

Die Volumetrie von Quecksilber(I)-Ionen mit Halogeniden unter Verwendung von Erythrosin B als Adsorptionsindicator untersuchten F. Siera und L. Montaner[1]. An Hand von spektrophotometrischen Messungen wurde versucht, die Struktur der Farbkörper, auf die der Umschlag zurückzuführen ist, aufzuklären. Es wurden dann Titrationen von Halogeniden bis zu Konzentrationen von 0,1 n bzw. 0,01 n und von Quecksilberionen bis zu 0,001 n mit Erythrosin B als Adsorptionsindicator durchgeführt. Bei der Bestimmung der Quecksilberionen können Säurekonzentrationen bis zu 7 n Salpetersäure vorliegen.

[1] An. Soc. espaň. Física Quím., Ser. B, **55**, 321—330 (1959). Inst. „Alonso Barba" Fac. Ci., Murcia (Spanien). Irmgard Pfitzer

Bor. Nach Ch. A. Reynolds[1] lassen sich *0,02—0,60 mg Bor photometrisch mit Viktoria-Violett* (diazotiertes p-Nitranilin mit Chromotropsäure kuppeln und Nitrogruppe reduzieren) bestimmen. Man photometriert bei 540 mμ und p_H 8,75. — *Ausführung.* Zu 10—15 ml (0,2—0,6 mg Bor) Probelösung von p_H 8,75 fügt man 2 ml einer $6{,}5 \cdot 10^{-3}$ m Viktoria-Violettlösung und verdünnt mit Pufferlösung auf

25 ml. (Die Pufferlösung enthält 80 g $NaHCO_3$ und 8 g Na_2CO_3 in 1 l Wasser.) Nach 30 min photometriert man bei 540 mμ gegen eine gleichbehandelte borfreie Probe.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1102—1104 (1959). Univ. Lawrence, Kan. (USA).

KLAUS BRODERSEN

Betrachtungen über die Trennung der Seltenen Erden durch fraktionierte Kristallisation werden von O. SMETANA[1] am Beispiel des Paares *Lanthan-Didym* angestellt. Die Untersuchungen sollen dartun, ob die fraktionierte Kristallisation neben den moderneren Trennungsverfahren, wie Ionenaustausch und Extraktion, noch eine Bedeutung hat. Verwendet wurden die Ammoniumdoppelnitrate der Seltenen Elemente, die beim Abkühlen der heiß gesätt. wäßrigen Lösung leicht auskristallisieren. Durch Verunreinigungen, besonders kolloide Stoffe, kann allerdings häufig die Kristallisation gehemmt werden; aber auch andere Seltene Erden können diesen Einfluß haben und die Trennwirkung verschlechtern. Wesentlich für gute Trennung ist eine langsame Kristallisation, wie sie beim langsamen Abkühlen erfolgt, der Nachteil ist dann allerdings der große Zeitbedarf für die Trennoperationen. Auch durch Rühren während der Kristallausscheidung kann die Trennwirkung verbessert werden. Bei der Gleichartigkeit der einzelnen Arbeitsgänge wäre ein automatisches Verfahren wünschenswert. — Die Versuche führen zu dem Schluß, daß die fraktionierte Kristallisation dann noch Bedeutung haben kann, wenn der Trennfaktor hoch ist. Der Nachteil der geringen Geschwindigkeit der fraktionierten Kristallisation wird dadurch etwas ausgeglichen, daß gegenüber den anderen Ver-Verfahren konzentrierte Lösungen verwendet werden.

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **60**, 44—52 (1959). Treibacher Chemische Werke AG. (Österreich).

G. DENK

Zur Bestimmung von Europium verwendet W. D. SHULTS[1] folgende coulometrische Methode bei kontrolliertem Potential: 50—100 mg Eu_2O_3 werden in 2—3 ml Wasser und 5 Tr. konz. Salzsäure in der Wärme (im Platintiegel) gelöst und auf 10 ml aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung wird in der Coulometrierzelle mit 6 ml Quecksilber und 5 ml 0,1 m Salzsäure bei — 0,8 V gegen die Silberchloridelektrode vollständig reduziert (konstanten Strom abwarten, etwa 10 min) während gleichzeitig mit reinstem Stickstoff begast wird. Direkt anschließend wird das Europium(II) zur Analyse bei — 0,1 V gegen die Silberchloridelektrode oxydiert bis der Stromfluß auf 50 μA abfällt (5 min). Verwendet wird der ORNL-Coulometriertitrator für Messungen bei kontrolliertem Potential[2] mit dem coulometrischen Faktor 62,59 mg Eu/Volt. Die Doppelelektrolyse ist erforderlich, da nur die Oxydation bei so geringen Eu-Mengen mit 100% Stromausbeute verläuft. 0,92—9,15 mg Eu werden nach dieser Methode mit einem Standardfehler von nur 0,30—0,06% wiedergefunden. Der Säuregehalt kann zwischen 0,05 und 0,1 m schwanken, ohne daß Fehler auftreten, auch wird das Ergebnis von den üblichen Verunreinigungen nicht beeinflußt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1095—1098 (1959). Nat. Lab. Oak Ridge, Tenn. (USA). — [2] SHULTS, W. D., u. P. F. THOMASON: Analyt. Chemistry **31**, 492 (1959); vgl. diese Z. **173**, 155 (1960).

K. CRUSE

Über die Trennung von Thorium, Zirkonium und Niob als Sulfate mittels Anionenaustausch berichten F. MOLNÁR und GY. TÓTH[1]. Zur Untersuchung wurden die radioaktiven Isotope ^{234}Th, ^{95}Zr und ^{95}Nb benutzt, als Adsorbens das stark basische Kunstharz von quaternärem Amin-Typ Mykion PA. Die Verteilungskoeffizienten wurden in Sulfatlösungen verschiedener Konzentration in Gegenwart von 0,01 m freier Säure nach der üblichen statischen Methode bestimmt und festgestellt, daß die Koeffizienten von Zirkonium und Niob bedeutend größer sind

als der Koeffizient des Thoriums. Bei Erhöhen der Sulfatkonzentration der Lösung ist die Abnahme der Verteilungskoeffizienten von Zirkonium und Niob nur sehr gering (radiokolloidaler Zustand). Zur Trennung der drei Metalle gibt man auf ein Harzbett von 7,6 cm Länge und 0,8 cm ⌀ 0,1—0,2 ml Lösung auf, welche 0,1 m an Natriumsulfat und 0,03 m an Schwefelsäure ist und eluiert mit derselben Lösung (0,22 ml/cm²/min). Thorium wird mit 120 ml Lösung quantitativ eluiert, ohne wahrnehmbare Lösung von Zirkonium oder Niob. Zur Trennung von Zirkonium und Niob sind zwei Verfahren geeignet: Nach der Elution von Thorium kann Zirkonium mit 1 m Salzsäure gelöst werden und darauf folgend Niob mit 4 m Salzsäure. Nach der anderen Methode wird nach der Elution von Thorium erst Zirkonium, dann Niobium mit 0,2 m Schwefelsäure eluiert. Die erste Methode ist rascher und verläßlicher.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **19**, 75—81 (1959). Ung. Akad. Wiss., Budapest.
J. Plank

Uran. *Die spektralphotometrische Uranbestimmung mit Rhodanid*[1] haben K. S. Koppikar, V. G. Korgaonkar und T. K. S. Murthy[2] erneut untersucht und die Methode etwas vereinfacht. Die Verff. maskieren störende Ionen mit Ascorbinsäure an Stelle von ÄDTA und erreichen damit geringeren Reagensverbrauch und Unempfindlichkeit gegenüber p_H-Schwankungen. Um Störungen durch Sulfat und Phosphat zu vermeiden, extrahieren die Verff. aus 0,25 m Rhodanidlösung. Vanadium, Wismut, Molybdän, Fluorid und Oxalat dürfen jedoch nicht vorhanden sein. — *Ausführung.* Man versetzt 2—5 ml der 0,2—1,2 mg U_3O_8 enthaltenden Probenlösung mit 5 ml 5%iger Ascorbinsäurelösung und 2,5 ml 2,5 m Ammoniumrhodanidlösung, verdünnt auf 25 ml, stellt auf p_H 1,5 ein, extrahiert 2 min lang mit 25 ml Tributylphosphat-Tetrachlorkohlenstoff-Mischung (siehe unten), filtriert die organische Phase durch mit Salzsäure vorher eisenfrei gewaschene und getrocknete Glaswolle und photometriert bei 365 mμ. — *Analyse eines Monazitsandes.* 1 g der gepulverten Probe wird 2 Std lang mit 3 ml konz. Schwefelsäure erhitzt, bis Nebel entstehen. Nach dem Abkühlen extrahiert man die Sulfate mit eiskaltem Wasser, füllt auf 50 ml auf, filtriert nach 2 Std, versetzt 10 ml des Filtrates mit 2,5 ml Rhodanid- und 5 ml Ascorbinsäurelösung, setzt 10 ml Wasser zu und extrahiert wie oben. — *Herstellung der Extraktionslösung.* 100 ml Tributylphosphat werden mit Tetrachlorkohlenstoff auf 1 l verdünnt und 3mal mit je 250 ml 10%iger Natronlauge gewaschen. Man wäscht die organische Phase anschließend mit Wasser alkalifrei und filtriert sie.

[1] Currah, J. E., u. F. E. Beamish: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **19**, 609 (1947); vgl. diese Z. **150**, 365 (1956). — Nietzel, O. A., u. M. A. De Sesa: Analyt. Chemistry **29**, 756 (1957); vgl. diese Z. **160**, 46 (1958). — Gerhold, M., u. F. Hecht: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36**, **37**, 1100 (1951); vgl. diese Z. **135**, 434 (1952). — Silverman, L., u. L. Moudy: Nucleonics **12**, 60 (1954). — Clinch, J., u. M. J. Guy: Analyst **82**, 800 (1957); vgl. diese Z. **164**, 438 (1958). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 366—371 (1959). Atomic Energy Establ. Trombay, Bombay (Indien). Klaus Brodersen

T. Shigematsu und M. Tabushi[1] verwenden *zur spektralphotometrischen Uranbestimmung Acetylaceton.* Das Reagens bildet mit Uranionen bei p_H 6,5—7 in wäßrigen Lösungen einen gelbgefärbten Komplex. Man photometriert bei 350—370 mμ gegen eine gleichbehandelte uranfreie Lösung. Obwohl eine Reihe anderer Ionen diese Uranbestimmung stören, empfehlen die Verff. doch ihre neue Bestimmungsmethode wegen der ausgezeichneten Reproduzierbarkeit der Uranwerte.

[1] Jap. Analyst **8**, 253—256 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kyoto Univ. (Japan). Klaus Brodersen

Uran im Mikrogrammbereich läßt sich nach S. Shibata und T. Matsumae[1] spektralphotometrisch mit *Neothoron (o-Arsonophenylazochromotropsäure)* bestimmen. — *Arbeitsweise.* Die Probelösung mit 2—10 μg U/ml wird mit 5 ml Acetatpuffer (p_H 6,0) und 1 ml 0,1%iger wäßriger Reagenslösung versetzt und zur Marke (25 ml) aufgefüllt. Nach 5 min mißt man bei 600 mμ gegen einen Blindansatz. Das Beersche Gesetz ist von 0—40 μg U/25 ml erfüllt. Ein Temperatureinfluß wird nicht festgestellt. Die Färbung des 1:1-Komplexes ist nach einigen Minuten wenigstens 4 Std konstant. Oxalat, Fluorid und Phosphat stören, ebenso Al, Fe^{III}, Th, Zn u. a. Letztere lassen sich jedoch gut mit ÄDTA maskieren.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **32**, 279—282 (1959). Government Ind. Res. Inst., Nagoya, Kitaku (Japan). E. Bankmann

Bis zu 1 μg/ml an Uran(VI) lassen sich nach E. Bayer und H. Möllinger[1] *spektralphotometrisch mit Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)* bestimmen. Die Bestimmung wird nur durch Kupfer gestört; Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Erdalkalien und Alkalien stören selbst bei Anwesenheit in 10000fachem Überschuß noch nicht. Für Eisen(III) und Vanadium(V) liegt die Toleranzdosis bei einem 5fachen Überschuß in bezug auf das Uran(VI). — *Ausführung.* 0,1—4 ml der 5—200 μg Uran enthaltenden Probelösung werden mit 3 ml einer Lösung von 100 mg des Reagenses in 100 ml Methanol (bei 50° C gelöst, abgekühlt und filtriert) und 0,7 ml einer Acetat-Pufferlösung von p_H 4,62 10 min lang im Wasserbad auf 90—95° C erhitzt und nach dem Abkühlen in einen 10 ml-Meßkolben gebracht. Man spült mit 1 ml Methanol 2mal nach, füllt mit Methanol zur Marke auf und photometriert innerhalb von 3 Std bei 565 mμ. — Die Verff. beschreiben weiterhin noch Versuche zur *Darstellung von für Uran selektiven Ionenaustauschern* durch Kondensation von Glyoxal mit Triaminophenol. Die Harze eignen sich zur Uran-Anreicherung und -Abtrennung.

[1] Angew. Chem. **71**, 426—428 (1959). Techn. Hochsch. Karlsruhe.
Klaus Brodersen

Zur genauen Bestimmung von Uran neben geringen Mengen Molybdän durch Reduktion geben J. T. Byrne, M. K. Larsen und J. L. Pflug[1] Modifikationen für das Bleireduktor-Verfahren und das Zinn(II)-chlorid-Verfahren an. Mit dem Bleireduktor erhält man auch bei Anwesenheit von mehr als 50 ppm Molybdän gute Ergebnisse, wenn der Aufschluß der Metallproben nicht mit Perchlorsäure, sondern nur mit Salpetersäure und Abrauchen mit Schwefelsäure vorgenommen wird. Nach dem Passieren des Reduktors wird die reduzierte Lösung entweder in Eisen(III)-chloridlösung aufgefangen und mit Dichromatlösung titriert, oder man sammelt den Durchlauf in Phosphorsäure und titriert mit Cer(IV)-sulfatlösung gegen Ferroin als Indicator. — Für die *Reduktion mit Zinn(II)-chlorid* geben die Verff. einige Modifikationen zum Verfahren von A. R. Main[2] an. Man geht von 0,6 g Probe aus, setzt aber vor der Zugabe von Phosphorsäure noch 5 ml konz. Schwefelsäure zu, um die Bildung von Uran(IV)-phosphatgelen zu verhindern. Diese zugesetzte Säure wird später bei der Berechnung abgezogen. Man titriert mit 0,5 n Kaliumdichromatlösung. Im übrigen wird die Bestimmung wie bei Main angegeben durchgeführt. Das Titrationsergebnis muß jedoch für den Molybdängehalt korrigiert werden. Wie von den Verff. gezeigt wird, kann bis zu einem Gehalt von 6,6% Mo die Korrektur unter Annahme eines 3 Elektronen-Austausches stöchiometrisch durchgeführt werden. Tabellenmaterial dazu ist im Original angegeben. — Für das *Bleireduktor-Verfahren* wird von den Verff. folgende *Arbeitsvorschrift* angegeben. Vorbereitung des Bleireduktors. Man bringt in ein Glasrohr (45 × 2 cm) einen Glaswollepfropfen und füllt zu $^2/_3$ mit granuliertem Blei, das vorher

mit 3 n Salzsäure gewaschen worden ist. Vor Gebrauch wird die Säule mit 0,8 n Salzsäure gespült, nach der Analyse mit dest. Wasser. Wenn der Reduktor nicht in Benutzung ist, soll er stets mit einer Lösung von 0,1% Fe^{III} in 3 n Salzsäure gefüllt sein. — Die Uranprobe wird in konz. Salpetersäure gelöst und mit konz. Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Zum Rückstand gibt man 25 ml Wasser, 10 ml konz. Schwefelsäure und 15 ml konz. Salzsäure. Die abgekühlte Lösung wird mit einer Geschwindigkeit von 15—20 ml/min mit 0,8 n Salzsäure durch den Bleireduktor gespült. Die reduzierte Lösung fängt man unter überschüssiger Eisen(III)-sulfatlösung auf. Anschließend titriert man potentiometrisch mit 0,05 n Kaliumdichromatlösung. Die Standardabweichung beträgt $\pm 0{,}03\%$.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 942—945 (1959). The Dow Chem. Co., Denver., Colo. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 1507 (1954); vgl. diese Z. **147**, 134 (1955).

Margot Zimmermann

Zur gravimetrischen Bestimmung von Uran und Beryllium in ternären Schmelzen von UF_4-BeF_2-NaF verflüchtigen N. E. Rogers und W. D. Prather[1] das Fluor als Fluoroborsäure aus salpetersaurer Lösung, wobei U^{IV} zu U^{VI} oxydiert wird. Dieses wird bei p_H 4 elektrolytisch als Oxydhydrat abgeschieden und zu U_3O_8 verglüht. Das Beryllium wird mit Ammoniak gefällt und ebenfalls in das Oxyd überführt. Natrium kann entweder als Differenz oder flammenphotometrisch ermittelt werden. — *Ausführung.* Die Probe (etwa 200 mg), die mindestens 10 mg U und 4—5 mg Be enthalten soll, löst man auf dem Wasserbad im Platintiegel mit 10 ml konz. Salpetersäure, 5 ml gesätt. Borsäurelösung und 2 ml konz. Schwefelsäure und dampft nahe zur Trockne ein. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, verdünnt im Becherglas auf etwa 275 ml, gibt nach dem Abkühlen Ammoniak (1 : 1) hinzu, bis ein Niederschlag ausfällt (p_H 8) und bringt mit Essigsäure auf p_H 4,0 (p_H-Meter). Die Lösung elektrolysiert man bei 80—85° C mit 0,25 Amp. und 3—4 Volt an Platinelektroden unter Rühren. Nach 2 Std filtriert man, erhitzt Elektrode und das veraschte Filter auf 950° C und wägt nach dem Abkühlen. In der farblosen Lösung fällt man das Beryllium mit einem geringen Überschuß an Ammoniak (1 : 1), erhitzt bis nahe zum Sieden, filtriert nach 4 Std und wäscht mit heißer 2%iger Ammoniumnitratlösung. Nach dem Veraschen des Filters glüht man bei 1050°—1100° C und bringt das BeO zur Auswaage.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1081—1084 (1959). Mound Lab., Miamisburg, Ohio (USA).

G. Denk

Die extraktive Trennung von Indium und Gallium mit verschiedenen Lösungsmitteln untersuchen H. Hartkamp und H. Specker[1]. Im Vergleich zu der bekannten Extraktion von Indium aus jodidhaltigen wäßrigen Lösungen mit Diäthyläther ergeben höhere Ketone erheblich höhere Verteilungskoeffizienten. Besonders gut geeignet zur Extraktion von Jodiden ist das *Cyclohexanon*. Man erreicht nur mit Cyclohexanon bei geringen Jodidüberschüssen eine vollständige, von den Konzentrationsparametern der wäßrigen Ausgangslösung weitgehend unabhängige Indiumextraktion. Gallium wird aus jodidhaltigen wäßrigen Lösungen mit Cyclohexanon nicht extrahiert. — *Arbeitsvorschrift.* Zu der mindestens 0,2 n schwefelsauren Probenlösung, die keine Chloride oder Bromide enthalten darf, gibt man im Schütteltrichter Kaliumjodid in einer solchen Menge hinzu, daß ein etwa 6—10facher molarer Überschuß gegenüber dem vorhandenen Indium erreicht wird. Dann schüttelt man 2—3 min mit dem gleichen Volumen Cyclohexanon (Phasenverhältnis etwa 50:50 ml), läßt die Phasen absitzen und bestimmt das Gallium in der wäßrigen und das Indium aus der organischen Phase in gewohnter Weise. Die gute Reproduzierbarkeit dieser Trennung zeigen die angegebenen Meßreihen. Die relativen

Standardabweichungen betragen bei 25 bzw. 11 durchgeführten Trennungen 0,6%. Nach demselben Verfahren können auch die Erdalkalien, Aluminium und Eisen durch eine Extraktion von Indium getrennt werden.

[1] Talanta (London) **2**, 67—72 (1959). Inst. Spektrochemie angew. Spektroskopie Dortmund-Aplerbeck u. Westf. Wilhelms Univ., Münster. H. Specker

Zur Registrierung des Isotopenverhältnisses von Sauerstoff im Kohlenstoffmonoxyd, also der Massen 30 ($^{12}C^{18}O$) und 28 ($^{12}C^{16}O$), verwendet M. S. Čupachin[1] einen „Ionenempfänger" in Verbindung mit einem Massenspektrometer. Dabei kann auch das Absolutverhältnis $^{18}O/^{16}O$ bestimmt werden. Durch den Ionenempfänger kann die Dispersion zur Bestimmung der Massen 30 und 28 besser als bisher eingestellt werden. Gemessen wird mit Hilfe eines Standardgases (CO) und eine Verbesserung der automatisch registrierten Meßwerte wird durch das Ausfrieren von Fremdgasen (z. B. Kohlenwasserstoffen) erreicht. Besonders wichtig ist die Abwesenheit von Stickstoff ($M = 28$). Es wird festgestellt, daß sich als Standard ein Schwefelgemisch, $^{32}S/^{34}S = 22{,}200$, gewonnen aus einem Eisenmeteorit durch Verbrennung, verwenden läßt, um $^{16}O/^{18}O$ zu bestimmen. Dazu können CO und SO_2 über zwei Kanäle dem Massenspektrometer zugeführt werden.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 331—335 (1959). [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Vernadsky-Inst. Geochem. u. anal. Chem. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. O. Gautsch

Germanium. *Die Reaktion zwischen Flavonol und einigen seiner Derivate mit Germanium* wird von T. Kanno[1] durch Aufnahme der Extinktionskurven untersucht. Die Verbindungen werden in 10—50%igem Methanol gelöst, lediglich von der Quercetinsulfonsäure wird eine wäßrige Lösung verwendet. Die Konzentrationen betragen 0,4 bis $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Die Lösung von GeO_2 in Wasser enthält 0,5 bis 1 μg Ge/ml. In Lösungen, die 2—3 n an HCl sind, bildet Germanium Komplexe mit Quercetinsulfonsäure (Absorptionsmaximum des Komplexes 450 nm), Quercetin (470 nm), Flavonol (424 nm), 3-Hydroxy-4′-methoxyflavanon (450 nm) und Morin (430 nm), aber nicht mit Hesperidin, Rutin und 3,4-Dihydroxy-4′-methoxyflavan. Daraus geht hervor, daß in saurer Lösung eine Carbonyl- und Hydroxylgruppe in o-Stellung vorhanden sein müssen, eine Annahme, die dadurch erhärtet wird, daß auch Kojisäure mit Germanium Komplexe bildet. — In neutraler Lösung (p_H 6—7) reagieren Quercetinsulfonsäure (Absorptionsmaximum des Komplexes 396 nm), Quercetin (408 nm) und Rutin (397 nm). Da mit Morin, Flavonol, 3-Hydroxy-4′-methoxyflavanon, 3,4-Dihydroxy-4′-methoxyflavan und Hesperidin keine Verbindungsbildung erfolgt, scheint unter diesen Bedingungen die Reaktion mit Germanium an zwei o-ständige Phenolgruppen gebunden zu sein.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., **11**, Ser. A, 145—151 (1959). Res. Inst. Mineral Dressing Metallurgy (Japan). G. Denk

Zur absorptiometrischen Bestimmung von Germanium mit Phenylfluoron als Reagens haben F. H. Kunstmann und J. C. Hamersma[1] eine Modifikation der Methode von H. J. Cluley[2] empfohlen, die in der Praxis besonders wertvoll ist, da Arsen — das nur schwierig von Germanium abgetrennt werden kann — nicht stört. Es stören aber schon geringe Mengen Chlor, die bei der Destillation mit übergehen und beim Anfärben mit Phenylfluoron eine stärkere Färbung entwickeln als dem Germanium entspricht. Chlor kann durch Oxydation der Salzsäure entstehen, weshalb keine Oxydationsmittel anwesend sein, aber auch keine während des analytischen Arbeitsganges entstehen dürfen. F. H. Kunstmann und E. F. E. Müller[3] zeigen jetzt, daß die bisher verwendete Arbeitsweise[1] diese Garantie nicht gibt und immer zu hohe Germaniumwerte liefert. Und zwar wird während der

Natriumcarbonatschmelze Mangan, das in Spuren immer anwesend ist, zu Manganat, Permanganat oder Mangandioxyd oxydiert und oxydiert dann bei der Destillation Salzsäure zu Chlor. Verff. setzen deshalb vor der Destillation Eisen(II)-sulfat zu und erhalten nun korrekte Germaniumwerte (Tabellen im Original). Natriumoxalat kann ebenfalls verwendet werden, jedoch wird Eisen(II)-sulfat vorgezogen, da es auch etwa schon entstandenes Chlor reduziert. Verff. halten einen Zusatz von 1 ml 5%iger Eisen(II)-sulfatlösung (= 0,05 g $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$) auch für hohe Mangangehalte für ausreichend.

[1] J. chem. metallurg. Mining Soc. South Africa **56**, 11 (1955). — [2] Analyst **76**, 523 (1951); vgl. diese Z. **143**, 52 (1954). — [3] Analyst **84**, 324—325 (1959). Fuel Res. Inst., Pretoria (Südafrika). MARGOT ZIMMERMANN

Zinn. *Über den fluorimetrischen Nachweis von Zinn(II) mit Nitronaphtholen* berichten J. R. A. ANDERSON, A. J. COSTOULAS und J. L. GARNETT[1]. Von den 14 theoretisch möglichen Mononitroderivaten des α- und β-Naphthols wurden 13 synthetisiert. Mit Ausnahme des schwer zugänglichen 3-Nitro-β-Naphthols, wurden alle Derivate durch Diazotierung der entsprechenden Nitronaphthylamine und Ersatz der Diazogruppe durch die Hydroxylgruppe erhalten. Zum Nachweis wird die Lösung mit 10^{-4}—10^{-5} g Zinn(II) auf Whatman-Papier Nr. 1 aufgetragen und getrocknet. Der Fleck wird mit einer 0,1%igen Lösung des Nitronaphthols in Äthanol und 10 n Salzsäure (1 + 1) besprüht. Nach kurzem Trocknen wird mit 15 n Ammoniak besprüht und abermals getrocknet. Bei Betrachtung unter der UV-Lampe tritt eine Fluorescenz auf, die völlig spezifisch für Zinn(II) ist. 49 geprüfte Kationen reagieren bei dieser Methodik negativ. Die Intensität der Fluorescenz hängt von der Stellung der Nitrogruppe im Molekül ab. Die Nitroderivate des β-Naphthols zeigen eine stärkere Fluorescenz als die des α-Naphthols. Zum Zinn-Nachweis geeignet sind 3-Nitro-α-Naphthol, 4-Nitro-, 5-Nitro- und 8-Nitro-β-Naphthol. Eine eingehende reaktionschemische Betrachtung ergänzt die Untersuchung.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 236—242 (1959). N. S. W. Univ. Technol. Sydney (Australien). H. ZIMMER

Über spektrophotometrische Untersuchungen an farbigen Zinn(IV)-komplexen mit Reagentien, welche OH-Gruppen besitzen, berichten A. K. BABKO und T. N. NAZARČUK[1]. Verff. untersuchen die Komplexe von Sn^{IV} mit Alizarin, Chinizarin, Chinalizarin, Quercetin, Hämatoxylin und Stilbazo auf ihre analytische Verwendbarkeit, indem sie die Differenz der integralen Absorptionen von Reagens und Komplex im sichtbaren Wellenbereich messen und den p_H-Bereich ermitteln, in welchem der Komplex vollständig gebildet wird und beständig ist. Für den qualitativen Nachweis von Sn^{IV} erweist sich Stilbazo als am besten geeignet, während für die quantitative Bestimmung Quercetin und Hämatoxylin (bei p_H 3—5) besser geeignet sind und noch 1 bzw. 5 μg in 15 ml zu bestimmen gestatten.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 174—180 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allgem. anorg. Chemie, Akad. Wiss. Ukr.SSR, Kiew (UdSSR). H. WUNDERLICH

Den Zusatz von Tetraphenylarsoniumchlorid bei der polarographischen Bestimmung von Zinn empfehlen M. ISHIBASHI, T. FUJINAGA und M. SATO[1]. Das Reagens wird aus Arsentrichlorid und Monochlorbenzol synthetisiert. Durch geringe Reagenszusätze zur Analysenlösung erhält man eine wesentlich besser definierte Reduktionswelle von Zinn(IV) zu Zinn(II). Die besten Ergebnisse ergibt eine Lösung, die 3,5 n an HCl ist und $5 \cdot 10^{-4}$ m Tetraphenylarsoniumchlorid sowie 10% Äthanol enthält.

Das Halbwellenpotential beträgt $-0{,}45$ V. Lösungen mit 10^{-3} bis 10^{-5} m Zinn können mit befriedigender Genauigkeit untersucht werden. Zur *Bestimmung von Zinn in Eisen- und Stahlproben* wird das Zinn zusammen mit Mangandioxyd als Träger ausgefällt. Eisen(III) wird mit Ascorbinsäure reduziert und das Zinn polarographisch bestimmt. 0,02 –0,04% Zinn lassen sich mit brauchbarer Genauigkeit erfassen.

[1] Jap. Analyst **8**, 77—80 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. Sci. Univ. Kyoto (Japan). H. Zimmer

Über den Nachweis und die Bestimmung von Blei mit Gallein (4,5-Dihydroxyfluorescein) berichten Ping-Shih T'ien und K'uei Wang[1]. Gallein reagiert mit Blei(II)-ionen unter Bildung eines Niederschlages oder einer blauen Färbung. Die Empfindlichkeit beträgt bei einem Verdünnungsverhältnis von 1:5000000 0,2 μg Blei. Die Zusammensetzung des in wäßriger Lösung bei p_H 8 gebildeten Niederschlages ist 1 Mole Reagens auf 1 Mol Blei, während in alkoholischer Lösung eine Verbindung entsteht, die 2 Mole Reagens auf 3 Mole Blei enthält. Gallein eignet sich zur heterometrischen Bestimmung von Blei, wobei jedoch ein großer Fremdsalzüberschuß vermieden werden muß. Geringe Bleimengen lassen sich mit befriedigender Genauigkeit colorimetrisch bestimmen. Das Lambert-Beersche Gesetz ist im Bereich von 5—150 μg Blei/10 ml erfüllt. Das Verfahren wird durch Kupfer, Cer, Antimon und Zinn(II, IV) gestört.

[1] Acta chim. sinica **24**, 407—412 (1958) [Chinesisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Med. College, Peking (China). H. Zimmer

Die polarographische Bestimmung von Titan(IV) neben Fremdionen in orthophosphorsaurem Grundelektrolyt untersuchen P. Szarvas, L. Máczay und A. Gergely[1]. Sie stellen fest, daß bei einer 2 m Phosphorsäurekonzentration der Diffusionsstrom der Titankonzentration proportional ist und das Halbwellenpotential $-0{,}229$ V beträgt. Die in Gegenwart von Fremdionen aufgenommenen Polarogramme zeigen, daß 10—30 μg Ti/ml neben der 100fachen Menge von Cd, Co und Ni bzw. 10fachen Menge Mn bestimmt werden können. Fe^{III}, V^{V}, Cr^{III} und W^{VI} stören in der dem Titan gleichen Menge noch nicht, Mo darf aber nicht anwesend sein.

[1] Magyar. Kémiai Folyóirat **65**, 69—72 (1959) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zusfass.) Univ. Debrecen (Ungarn). J. Plank

Zirkonium. *Für die spektrophotometrische Bestimmung von Zirkonium* ist nach H. Sano[1] *m-Nitrophenylfluoron* [2,3,7-Trihydroxy-9-(3′-nitrophenyl)fluoron] ein äußerst empfindliches Reagens. Die Farbreaktion wird lediglich durch Ti, Ge, Sn^{IV}, Fe^{III}, Sb^{III}, Sb^{V}, As^{V}, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} und F^- gestört. — *Arbeitsweise.* Weniger als 10 ml der Probelösung mit höchstens 20—25 μg Zr versetzt man mit so viel Salzsäure, daß die Konzentration daran 0,1 n beträgt, verdünnt mit Wasser auf 10 bis 12 ml, gibt dann 5 ml Äthanol, 2,5 ml Cyclohexanol und 5 ml Reagenslösung (siehe unten) hinzu und füllt mit Wasser im 25 ml-Meßkolben zur Marke auf. Nach 1 Std mißt man die Lichtabsorption bei 550 mμ in einer 1 cm-Zelle gegen dest. Wasser als Vergleichsflüssigkeit. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — Die *Reagenslösung* erhält man durch Auflösen von 0,120 g m-Nitrophenylfluoron, welches aus Hydroxyhydrochinontriacetat und m-Nitrobenzaldehyd dargestellt werden kann, in 150 ml Äthanol und 1 ml 5 n Salzsäure unter Erwärmen. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Äthanol auf 200 ml.

[1] Talanta (London) **2**, 187—190 (1959). Univ. Tokio (Japan). G. Denk

Die spektralphotometrische Zirkoniumbestimmung führt H. Sano[1] jetzt mit *2,3,7-Trihydroxy-9-(3'-nitrophenyl)-fluoron* („m-Nitrophenylfluoron" abgekürzt) durch[2]. Von Fremdionen stören Ti, Ge, Sn^{IV}, Fe^{III}, Sb, Oxalat, Phosphat und Fluorid sehr; As stört weniger. Alkali-, Erdalkaliionen, Hg^{II}, La, Nd, Ce^{III}, Cd, Zn, Al, Th, Cl^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-} stören nicht. Die neue Methode ist etwa 50mal empfindlicher als die Alizarinrot S-Methode, 5mal empfindlicher als die Quercetinmethode und 1,2mal empfindlicher als die Phenylfluoronmethode. Im Bereich 0—0,15 ppm Zr ist die gefärbte Lösung mindestens 3 Tage ohne Trübung beständig. — *Ausführung.* Weniger als 10 ml der Probelösung, die 20—25 μg Zr enthalten sollen, werden in einem 25 ml-Meßkolben mit Salzsäure 0,1 n an HCl gemacht und auf 10—12 ml verdünnt. Man setzt 5 ml Äthylalkohol, 2,5 ml Cyclohexanol und 5 ml einer äthanolischen Lösung von 3 mg des Reagenses in der angegebenen Reihenfolge zu und füllt mit Wasser zur Marke auf. Nach 1 Std photometriert man in 1 cm-Glaszellen bei 550 mμ gegen dest. Wasser. Die Herstellung der Eichkurve ist im Original beschrieben.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **32**, 299—303 (1959). — [2] Sano, H.: Bull. chem. Soc. Japan **30**, 80, 790 (1957); **30**, 672, 974 (1958); Japan Analyst **7**, 235 (1958;) vgl. diese Z. **159**, 63 (1957/58); **164**, 261 (1958); **165**, 456 (1959). Klaus Brodersen

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Zirkonium verwendet S. K. Datta[1] die *2-(4-Sulfonaphthylazo)-1,8-dihydroxy-2'-nitrosonaphthalin-3,6-disulfonsäure.* Das Reagens gibt mit Zirkonium einen rotbraunen löslichen Komplex, der im p_H-Bereich 1,8—2,4 beständig ist und ein Absorptionsmaximum bei 520 mμ aufweist. Es lassen sich Mengen von 0,2—15 μg Zr/ml bestimmen. Die Empfindlichkeit der Reaktion liegt bei 0,03 μg/ml (0,014 μg/cm^2 nach Sandell). Eisen(III), Thorium, Cer(IV), Gold, Phosphat und Fluorid stören erheblich, Zinn, Eisen(II), Nickel und Kobalt in geringerem Maße. — *Ausführung.* Man versetzt die Zirkoniumlösung (mit nicht mehr als 15 μg Zr/ml) mit einer ausreichenden Menge an 0,1%iger wäßriger Reagenslösung (etwa 20 ml auf 2,7 μg Zr/ml), verdünnt auf ungefähr 20 ml, stellt mit 0,01 n Salzsäure oder Natronlauge p_H 2 ein und füllt auf 25 ml auf. Dann mischt man durch und mißt nach 20 min die Absorption bei 520 mμ gegen die Reagenslösung (p_H 2).

[1] Z. anorg. allg. Chem. **301**, 215—219 (1959). Darjeeling Government Coll. und Bose Res. Inst. Calcutta (Indien). F. Schärtl

Eine sehr empfindliche colorimetrische Bestimmung von Spuren Zirkonium läßt sich nach K. L. Cheng[1] mit *Xylenolorange*[2] durchführen. Die Reaktion ist sehr selektiv, lediglich *Hafnium* und *Wismut* geben ähnliche rote Färbungen. Zwischen 5 und 63 μg Zr/25 ml gilt das Beersche Gesetz. Eisen(III), Wismut und Cer können durch Chlorid und Ascorbinsäure maskiert werden, die Störung durch Sn^{II}, Nb und Mo wird durch Verwendung verdünnterer Schwefelsäure (0,3—0,5 n) umgangen. Die gefärbten Ionen Co, Cu, Ni, Cr^{III} und andere lassen sich durch Abscheidung an einer Hg-Kathode entfernen. Von den Anionen stören Fluorid, ÄDTA, NTA, Citrat, Tartrat, Oxalat, Thiosulfat und Phosphat. — *Arbeitsweise.* Zur Probenlösung mit 5—60 μg Zr gibt man 2 ml 2,5 n Schwefelsäure oder 4 ml 5 n Perchlorsäure und 2 ml 0,05%ige wäßrige Xylenolorangelösung und verdünnt im Meßkolben auf 25 ml. Die Extinktion mißt man bei 535 mμ in einer 1 cm-Quarzzelle gegen eine Lösung der Reagentien. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve.

[1] Talanta (London) **2**, 61—66 (1959). Metals Div., Kelsey-Hayes Co., Utica, N. Y. (USA). — [2] Vgl. u. a. diese Z. **156**, 292 (1957); **158**, 210 (1957); **163**, 378 (1958); **164**, 344, 371 (1958); **165**, 287 (1959); **166**, 444 (1959). G. Denk

Die Zusammensetzung des purpurroten Zirkonium-Xylenolorangekomplexes wurde durch spektrophotometrische Messungen von K. L. Cheng[1] bestimmt. 10^{-7} m Zirkoniumtetrachloridlösungen und 0,8 n Perchlorsäure wurden mit steigenden Mengen 10^{-7} m Lösungen des Natriumsalzes von Xylenolorange vermischt, auf 50 ml gebracht und die Extinktion in 0,8 n Perchlorsäure bei 535 mμ gegen Wasser als Vergleichsflüssigkeit gemessen. Bei dem Molverhältnis 1:1 zeigt die Absorptionskurve einen scharfen Knick. Die Bildungskonstante dieses Komplexes wurde zu $4 \cdot 10^{-7}$ berechnet, ein Wert, der wesentlich kleiner ist als die des Zirkonium-ÄDTA-Komplexes (10^{19}), weswegen Xylenolorange als Indicator bei Titrationen mit ÄDTA dienen kann.

[1] Talanta (London) **2**, 266—269 (1959). Kelsey-Hayes Co., New Hartford, N.Y. (USA). G. Denk

Über das polarographische Verhalten der Solochromviolett-RS-Komplexe von Zirkonium und Thorium berichten R. Patzak und M. R. Zaki[1]. Da die Höhe der Reduktionsstufe beider Farbstoffkomplexe im p_H-Bereich 2—3 der Konzentration der Metallionen proportional ist, wird zur Analyse von (Zr + Th) sowie von Zr neben Th folgende *Arbeitsvorschrift* ausgearbeitet: Die Probelösung, die keine Elemente enthalten darf, deren Halbstufenpotentiale positiver als —0,4 V sind, die auch kein Cr^{III}, Fe^{III}, Al und Ga enthält, wird eingedampft und unter Erwärmen in 8 ml 0,01 n Salpetersäure aufgenommen. Nach Zusatz von 2 ml Farbstofflösung (0,5 g in 500 ml heißem Wasser mit 10—20 ml Alkohol gelöst und zu 1 l ergänzt) wird 5 min auf 70—80° C erhitzt und wieder abgekühlt. Die Höhe der zweiten Stufe wird vermessen (Zr + Th). In einer zweiten Probe, die in nur 3 ml 0,01 n Salpetersäure aufgenommen wurde, wird das Thorium durch 5 ml Acetatpufferlösung (p_H 4) maskiert, so daß der Zr-Gehalt aus der Höhe derselben Stufe gewonnen wird. Pb, Bi, Ti, Co, Zn, Ni, La und Mg beeinflussen das Polarogramm bei Zusatz von Acetatpufferlösung nicht. Der Gehalt an Zr bzw. Th soll beim Polarographieren zwischen $3 \cdot 10^{-5}$ und $3 \cdot 10^{-4}$ m liegen. Ausgewertet wird mit Eichpolarogrammen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 274—281. Univ. Wien (Österreich). K. Cruse

Hydrazin läßt sich nach B. R. Sant und A. K. Mukherji[1] sehr genau durch *amperometrische Titration mit Kaliumbromat* bestimmen. Optimale Bedingungen sind: 2 n Salzsäure mit Kaliumbromid (0,05 m) als Grundlösung und Beobachtung des Diffusionsstroms zwischen rotierender Platinelektrode und gesätt. Kalomelelektrode ohne Anlegen eines Potentials. An der L-förmigen Titrationskurve kann der Äquivalenzpunkt für 0,1—0,001 m Hydrazinsulfatlösung (0,03—3 mg entsprechend) mit sehr guter Genauigkeit bei 10^{-4} m Lösung (3 μg) noch auf 5% genau abgelesen werden. Auch bei Titration mit nur 0,001 n Bromatlösung stellen sich die Gleichgewichtswerte schnell ein. In Schwefelsäure verläuft die Reaktion träger.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 476—480 (1959). State Univ., Baton Rouge, La. (USA). K. Cruse

Nitrit. Nach Versuchen von E. Szepes[1] ist der *Nachweis von Nitrit mit Physostigmin* ausführbar. Die mit Salzsäure angesäuerte 0,5%ige Physostigminsalicylatlösung färbt ein 40—200 μg/ml Nitrit enthaltendes Wasser augenblicklich, ein 10 μg/ml Nitrit enthaltendes Wasser nach 1 min gelb. Die Reaktion ist für Nitrit spezifisch, und da die Farbstärke der Konzentration proportional ist, eignet sich die Reaktion auch zur photometrischen Bestimmung von Nitrit.

[1] Magyar Kémikusok Lapja **14**, 136 (1959) [Ungarisch]. Körzeti Orvosi Rendelö, Budapest (Ungarn). J. Plank

Phosphate. T. R. Sato[1] empfiehlt zur *Prüfung von Sauerstoffsäuren des Phosphors* (allein oder in Mischung) die Elektrochromatographie (vgl.[2]), die vor der konventionellen Papierchromatographie den Vorteil größerer Abstände der einzelnen Flecke hat. Komponenten, die sich an sich schlecht trennen lassen, erlauben eine Trennung, wenn spezifische Reagentien zugesetzt werden; diese können als Zonen im Wanderungssystem zugesetzt werden, so daß ein Teil der Phosphorsauerstoffsäuren durchgelassen, ein anderer zurückgehalten wird. Die zu untersuchenden Substanzen werden durch Vergleich mit bekannten Substanzen identifiziert, die in gleicher Weise auf dem gleichen Papierstreifen behandelt werden. (Apparatur vgl.[3]). — *Arbeitsvorschrift.* Das verwendete handelsübliche Filtrierpapier wird zuerst mit Säure gewaschen. Daraus werden 2 m lange Streifen geschnitten und diese zuerst mit 0,1 n Essigsäure befeuchtet. Etwa 50 μl der zu untersuchenden wäßrigen etwa 0,01 m Lösungen werden in Form kleiner Flecke nahe dem Kathodenende auf das feuchte Papier aufgebracht. Dann wird das Papier mit Polyäthylenstreifen bedeckt und der Strom eingeschaltet. Feldstärke: 5 Volt/cm 17—20 Std lang, oder 10—15 Volt/cm, 2—4 Std lang. Danach werden die Enden des Papiers abgeschnitten und das Papier unbedeckt an der Luft getrocknet. Die getrennten Substanzen werden durch Besprühen mit Molybdänsäure und anschließendes Betrahlen mit UV-Licht oder durch Einwirkenlassen von Neutronen auf das Papier und anschließendes Prüfen mit einem Geiger-Müller-Zähler festgestellt. Die Menge jeder Substanz wird durch Auszählen bestimmt. Die einzelnen Komponenten können durch Herauslösen der aktiven Zonen mit Wasser gewonnen werden. Die abgetrennten Substanzen werden bezüglich Wanderung oder Fleckenfolge mit bekannten, nicht radioaktiven Substanzen verglichen, die nach der Wanderung mit Neutronen behandelt werden, oder aber mit radioaktiven. Zur Aktivierung wird das getrocknete Papier auf einen Polyäthylenstreifen gelegt, die beiden Streifen werden zusammengerollt, so daß sich ein Zylinder von etwa 5 cm Durchmesser bildet. Dieser wurde in einen andern Polyäthylenstreifen gewickelt und in die thermische Säule des Reaktors gegeben und 2 Tage darin belassen. (Neutronenfluß: etwa 10^{12} Neutronen/cm^2 · sec.) Das Papier wurde sodann aus dem Reaktor entfernt und etwa 7—14 Tage „gekühlt", sodann radioautographiert. — Als Reagens, um von den etwa gleich rasch wandernden Phosphaten Di-(Pyro-) und Triphosphat das erste zurückzuhalten, kann eine 0,05 m Zn^{2+}-Lösung dienen. Bei niedrigeren Zn^{2+}-Konzentrationen wandert das Diphosphat etwas. — Die maximal zulässige Konzentration der Phosphorsauerstoffsäuren beträgt 0,1 m, nach unten ist die Grenze die der Nachweisbarkeit [für nicht radioaktive P-Verbindungen 10^{-9} g P/50 μl (wenn mit Neutronen bestrahlt und radioautographisch bestimmt), mit trägerfreiem „Tracern" $3{,}5 \cdot 10^{-14}$ g ^{32}P/50 μl]. — Für die Trennung größerer Mengen werden dicke Papierpolster verwendet. — Die elektrochromatographische Analyse ergab, daß auch sorgfältig hergestellte Präparate von P-Verbindungen Mischungen sein können und daß bei der Herstellung und Handhabung der Oxysäuren des Phosphors ganz außergewöhnliche Sorgfalt am Platze ist.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 841—845 (1959). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). — [2] Sato, T. R., u. Mitarb.: Radiation Research **9**, 177 (1958); Analyt. Chemistry **25**, 438 (1953); J. Inorg. Nucl. Chem. **5**, 31 (1957); Conference on Use of Isotopes in Agriculture, S. 175, US Atomic Energy Comm. TID-7512 (1956); vgl. diese Z. **142**, 293 (1954). — [3] Sato, T. R., W. P. Norris u. H. H. Strain: Analyt. Chemistry **27**, 521 (1955); vgl. diese Z. **150**, 208 (1956). W. Dewald

M. Joyce Smith[1] gibt eine Variation erhöhter Genauigkeit der *papierchromatographischen Bestimmungsmethode* an, um *Phosphatmischungen und -gläser* zum Zwecke der kritischen Nachprüfung der Verteilungstheorien zu bestimmen[2]. Er wendet die aufsteigende Chromatographie an und hält die Temperatur konstant

auf 4° C (im Kühlschrank). Verwendetes Papier: Schl. & Sch. 589, Grünband. Lösungsmittel: sauer: 700 ml Isopropylalkohol, 200 ml 25%ige Trichloressigsäure, 100 ml Wasser, 3 ml 25%ige NH_3-Lösung; basisch: 400 ml Isopropylalkohol, 200 ml Isobutylalkohol, 390 ml Wasser, 10 ml 25%ige NH_3-Lösung. Der P-Gehalt der einzelnen Flecken wird colorimetrisch mit dem Molybdänreagens nach F. Lucena-Conde und L. Prat[3] bestimmt. Die Technik der Identifikation der Phosphatbanden ist im wesentlichen die von J. Crowther[4] mit folgenden Besonderheiten: Die ausgeschnittenen Papierstreifen einschl. Blindbestimmung werden in je einen 50 ml-Erlenmeyer mit 25 ml 0,1 n NH_3-Lösung innerhalb von 10 min eluiert; zu geeigneten, gegebenenfalls auf 20 ml verdünnten aliquoten Teilen werden in 50 ml-Meßkolben 3 ml Molybdänreagens[3] zugegeben, alle Meßkolben einer Serie werden zur gleichen Zeit für 1 Std in ein siedendes Wasserbad gestellt, gekühlt, zur Marke aufgefüllt. Die Messung der Absorption erfolgt bei 830 μ, (Spaltweite 0,04 mm). Als Vergleichslösung dient dest. Wasser. Der maximale festgestellte absolute Fehler beträgt $\pm$ 0,7%.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1023–1025 (1959). Ontario Res. Found., Toronto (Canada). — [2] Vgl. Hettler, H.: J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 389 (1958); vgl. diese Z. **168**, 366 (1959). — [3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 473 (1957); vgl. diese Z. **161**, 446 (1958). — [4] Analyt. Chemistry **26**, 1383 (1954); vgl. diese Z. **149**, 283 (1956). W. Dewald

D. N. Bernhart und W. B. Chess[1] modifizieren die Methode der *papierchromatographischen Bestimmung der kondensierten Phosphate*[2] durch Anwendung eines neuen sauren Lösungsmittels und densitometrische Bestimmung der einzelnen Phosphatflecke unmittelbar auf dem Papier nach Totalhydrolyse und Farbentwicklung. Dadurch wird eine Schnellbestimmung möglich. — *Lösungsmittel.* 100 g Trichloressigsäure werden in Wasser gelöst, 7 ml 28%ige NH_3-Lösung zugefügt und mit Wasser auf 500 ml verdünnt. Davon werden a) 25 ml mit 10 ml Wasser und 65 ml Aceton, b) 25 ml mit 17 ml Wasser und 58 ml Aceton gemischt. Lösungen a und b werden täglich frisch bereitet. — *Molybdatlösung.* 10 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ werden in 200 ml Wasser gelöst, 10 ml 37%ige Salzsäure und 50 ml 72%ige Perchlorsäure zugefügt und mit Wasser auf 1 l verdünnt. — *Zinn(II)-chloridlösung.* Jede Woche wird eine Vorratslösung aus 8 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ und 2 ml 37%iger Salzsäure angesetzt. Davon werden täglich 5 Tr. mit 100 ml 0,2 n Salzsäure verdünnt. Papier: Schl. & Sch. Nr. 589, Orangeband. — *Arbeitsweise.* 0,25 g lösliches Natriumphosphat (50–70% P_2O_5) oder 0,50 g Reinigungsmittel werden mit Wasser auf 100 ml gelöst, bzw. 0,2 g Polyphosphorsäure werden mit 50 ml gekühlter 20%iger Ammoniumacetatlösung gelöst und mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Davon werden 20 μl in üblicher Weise auf das Papier gebracht. Laufzeit: a) 3 Std bei 10° C, b) 16 Std bei 10° C je nach Anzahl der Komponenten. Zum Schluß werden die Papierstreifen bei 80–90° C mindestens 45 min getrocknet, dann auf beiden Seiten mit Molybdatlösung besprüht, wieder 5–7 min bei 80–90° C getrocknet, auf beiden Seiten mit Zinn(II)-chloridlösung besprüht und abermals 5 min bei 80–90° C getrocknet (die beiden letzten Trocknungen nur, bis das Papier nicht mehr feucht ist). — Die einzelnen Bahnen werden ausgeschnitten und so durch das Densitometer (Spinco-Analytrol) gezogen, daß sie maximale Kurvenspitzen ohne Abplattung geben. Die Integrations-„Blips" für jede Komponente und des Gesamtphosphors werden gezählt, daraus der P-Gehalt der jeweiligen Komponente berechnet. — Der maximal festgestellte absolute Fehler beträgt etwas über 1%.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1026–1028 (1959). Victor Chem. Works, Chicago Hights, Ill. (USA). — [2] Hettler, H.: J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 389 (1958); vgl. diese Z. **168**, 366 (1959). W. Dewald

C. D. SCHMULBACH[1] kritisiert die Methode der *colorimetrischen Di-(Pyro-)phosphatbestimmung* in Mono-(Ortho)-phosphat von W. B. CHESS und D. N. BERNHART[2]. Unter 0,1% $Na_2H_2P_2O_7$ lassen sich nicht bestimmen, außerdem liefert die Methode neben kleinen Mengen 2- und 3wertiger Metalle falsche Werte. Vor allem stört Aluminium. Versuche, die Störungen zu beseitigen, schlugen fehl. Verf. schlägt papierchromatographische Bestimmung mit überladenen Flecken vor. Aluminium muß vorher entfernt werden, z. B. durch Fällung mit Oxin und Extraktion mit Chloroform (vgl.[3]). Im übrigen wird die Methode von E. KARL-KROUPA[4] empfohlen. — CHESS und BERNHART[1] erkennen die Kritik von SCHMULBACH an. Sie weisen darauf hin, daß ihre Methode[2] für Al-arme Proben gute Ergebnisse lieferte. Sie sehen jedoch die von SCHMULBACH empfohlene papierchromatographische Methode im Mikromaßstab nicht für brauchbar an. Sie empfehlen stattdessen die Methode der Ionenaustauscherchromatographie, für die sie in Anlehnung an unveröffentlichte Arbeiten von R. M. KOLLOFF und H. J. WEISER eine Modifikation ausgearbeitet haben: Eine 20 mg-Probe wird auf eine Säule mit Anionenaustauscherharz Dowex 1-X8 (100—200 mesh) gegeben. Alles Mono-(Ortho-)phosphat wird mit einer Lösung eluiert, die 0,05 m an HCl und 0,1 m an KCl ist. 300 ml werden benötigt bei einer Fließgeschwindigkeit von 15—18 ml/min. Die Polyphosphate werden dann mit 100 ml 1 m KCl-Lösung bei der gleichen Durchflußgeschwindigkeit eluiert, mit Säure hydrolisiert und colorimetrisch bestimmt. Je größer die Probenmenge, desto genauer ist das Ergebnis.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1116 (1959). Pensylvania Univ. Park, Pa. sowie Victor Chem. Works, Chicago Heights, Ill. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 111 (1958); vgl. diese Z. **165**, 147 (1959). — [3] GENTRY, C. H. R., u. L. G. SHERRINGTON: Analyst **71**, 432 (1946); vgl. diese Z. **128**, 331 (1948). — [4] Analyt. Chemistry **28**, 1091 (1956); vgl. diese Z. **155**, 371 (1957). W. DEWALD

Zur Bestimmung von Mikromengen Arsen mit Chrom(II)-salz als Reduktionsmittel empfehlen P. P. ŠATKO, N. T. VASINA, V. I. PODOL'SKAJA, L. A. MALKINA und T. F. PONOMAREVA[1] die Anwendung von metallischem Kupfer als Kollektor, das gleichzeitig mit Arsen durch Cr(II)-salz ausgeschieden wird. Die Kupferfällung ist zwar in der stark sauren Lösung, aus der Arsen abgeschieden wird, nicht quantitativ, jedoch reichen die reduzierten Mengen aus, um das gesamte Arsen an sich zu reißen. Das metallische Arsen wird schließlich am besten jodometrisch bestimmt[2]. 0,02 mg As können in 100—200 ml Lösung mit ausreichender Genauigkeit erfaßt werden. — *Ausführung.* Die zu analysierende Lösung wird auf dem Wasserbad auf 10—20 ml eingeengt und mit 3—5 ml Salzsäure (D 1,19) und 2 ml $CuSO_4$-Lösung (~ 0,01 g Cu) versetzt. Unter Durchleiten von CO_2 fügt man 7—10 ml ~0,5 n $CrCl_2$- oder $CrSO_4$-Lösung zu, erwärmt und hält 2—3 min im Sieden. Der Niederschlag wird 2—3mal mit 2%iger NH_4Cl-Lösung gewaschen, das Kupfer wird durch Zugabe von 10 ml 40%iger Eisenammoniumalaunlösung gelöst, das zurückgebliebene metallische Arsen wird 2—3mal mit Salzsäure (1:4) und anschließend mit 2%iger NH_4Cl-Lösung bis p_H 3,75 (Methylorange) gewaschen. Zur jodometrischen Bestimmung übergießt man den Rückstand samt Filter in einem Becher mit 5 ml 0,01 n Jodlösung und 3 ml 2%iger $NaHCO_3$-Lösung, bedeckt mit einem Uhrglas und titriert nach 15 min mit 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung zurück. — *Arsenbestimmung in Bronze und Messing.* Man löst 0,5—2 g Metall in Salpetersäure (D 1,4), gibt 10—20 ml Schwefelsäure (1:1) zu und dampft ab, bis weiße Nebel erscheinen. Der Rückstand wird in destilliertem Wasser gelöst, die Lösung mit Natriumcarbonat neutralisiert und, solange CO_2 entweicht, mit dem 2fachen Volumen ~ 0,5 n $CrCl_2$-Lösung versetzt. Man erhitzt zum Sieden und verfährt weiter wie beschrieben. Bei 0,002% As im Messing wurden 0,002, 0,0016,

0,0015 und 0,0015% As gefunden (Antimon, Blei und andere Bestandteile von Bronze und Messing stören nicht, Kupfersulfat wird in diesem Fall nicht zugegeben).

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 358—359 (1959) [Russisch] (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. mediz. Inst. Lugansk. — [2] Šatko, P. P.: Zavodskaja Laborat. **22**, 168 (1953). N. Kalat

Simultantitration von Antimon und Arsen nach der Dead stop-Methode. Nan-Sun Young, T'sing-Chuan Tien und Sheau-Shya Kao[1] geben folgende Titration mit Cersulfatlösung an: Zunächst wird in 6 m Salzsäure bei 0° C Sb^{III} oxydiert. Unter dieser Bedingung wird Arsen(III) nicht miterfaßt. Erst wenn der Salzsäuregehalt auf 4 m herabgesetzt ist, auf Raumtemperatur erwärmt und JCl als Katalysator zugefügt wird, kann anschließend auch das Arsen(III) titriert werden.

[1] Acta chim. sinica **25**, 106—109 (1959) [Chinesisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Peking (China). K. Cruse

Über die Bestimmung von Schwefelverbindungen nebeneinander durch mit Osmiumtetroxyd katalysierte Oxydation mit Hexacyanoferrat(III) berichten F. Solymosi und A. Varga[1]. Im *Natriumdithionit* sind als Zersetzungsprodukte Sulfit und Thiosulfat stets zugegen. Da Hexacyanoferrat(III) Dithionit in 0,5 bis 1,0 n natronalkalischer Lösung nur bis Sulfit oxydiert, kann Dithionit neben den Verunreinigungen selektiv bestimmt werden. Bei höherer Laugenkonzentration beginnt die Oxydation von Sulfit und Thiosulfat. *Die Bestimmung von Dithionit und Sulfit bzw. Thiosulfat* nebeneinander beginnt in 0,5 -1,0 n natronalkalischer Lösung, im Endpunkt wird die Laugenkonzentration auf 4—4,5 n erhöht und nach Zugabe von 3—4 Tr. Osmiumtetroxydlösung bei 50—60° C das aus dem Dithionit gebildete, wie auch das ursprüngliche Sulfit bzw. Thiosulfat mit der Hexacyanoferrat(III)-maßlösung zu Sulfat oxydiert. 1 ml 0,1 n Maßlösung entspricht 8,70 mg Natriumdithionit, 1,97 mg Natriumthiosulfat bzw. 6,30 mg Natriumsulfit. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Dithionit, Sulfit und Thiosulfat wird ein Lösungsanteil mit Natronlauge auf 0,5—1,0 n Alkalität gebracht und Dithionit gemessen (a ml), dann die Laugenkonzentration erhöht, OsO_4 zugegeben und bei 50—60° C mit der Maßlösung Sulfit und Thiosulfat zu Sulfat oxydiert (b ml). Ein zweiter Lösungsanteil wird zu einer schwach sauren Jodmaßlösung gegeben und der Jodüberschuß mit einer Sulfitmaßlösung gemessen. Jod oxydiert Dithionit und Sulfit zu Sulfat, das aus dem Thiosulfat gebildete Tetrathionat wird bei 50° C in 5 n natronalkalischer Lösung in Gegenwart von Osmiumtetroxyd mit der Hexacyanoferrat(III)-maßlösung bestimmt (c ml). Aus den Titrationen ergibt sich die Dithionitmenge zu $a \cdot 8{,}70$ mg, die Natriumthiosulfatmenge zu $8/7\,c \cdot 1{,}97$ mg und Sulfit zu $(b - 2a - 8/7\,c)\ 6{,}30$ mg. — *Zur Bestimmung von Sulfit und Thiosulfat nebeneinander* wird ein Lösungsanteil bei 4—4,5 n Laugenkonzentration in Gegenwart von Osmiumtetroxyd mit der Maßlösung zu Sulfat oxydiert (a ml), ein zweiter Lösungsanteil zu schwach saurer Jodmaßlösung gegeben und der Jodüberschuß mit Natriumsulfit-Maßlösung gemessen (b ml). Sulfit $= (a - 8/7\,b)\ 6{,}30$ mg, Natriumthiosulfat $= 8/7\,b \cdot 1{,}97$ mg. In derselben Weise können *Thiosulfat und Tetrathionat nebeneinander* bestimmt werden. Wurden zur Gesamtoxydation a ml Hexacyanoferrat(III)-maßlösung und zum Messen des ursprünglichen und des aus Thiosulfat mit Jod gebildeten Tetrathionats b ml verbraucht, so ist die Natriumthiosulfatmenge $= (a - b/8) \cdot 1{,}97$ mg und die Natriumtetrathionatmenge $= [a - (a - b)/8] \cdot 1{,}93$ mg. Zur Endpunktbestimmung wird allgemein die Dead stop-Methode verwendet.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 52—55 (1959) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Szeged (Ungarn). J. Plank

Zur photometrischen Bestimmung von Thiosulfat in Gegenwart von Polythionaten und Hydrogensulfit beschreibt N.-H. Schöön[1] in Fortführung früherer Arbeiten[2] zwei Methoden. *1. Silberthiocyanatmethode.* Sie beruht auf der Umsetzung des Thiosulfats mit festem Silberthiocyanat und der colorimetrischen Bestimmung des freigesetzten Thiocyanats mit Eisen(III)-nitrat. Die drei untersuchten Polythionate (Penta-, Tetra- und Trithionat) erhöhen die Meßwerte nur wenig ($< 5\%$). Der negative Einfluß von Hydrogensulfit läßt sich durch Zugabe von Formaldehyd nicht völlig ausschalten. — *2. Chinonmethode.* Thiosulfat reagiert in essigsaurem Medium mit p-Benzochinon unter Bildung von gelbgefärbten Chinonthioschwefelsäuren, deren Absorptionsmaximum bei 400 mμ liegt. Polythionate haben keinen Einfluß, während Hydrogensulfit auch hier stört. Diese Störung läßt sich jedoch mit überschüssigem Formaldehyd völlig ausschalten. Die erste Methode ist empfindlicher, die zweite jedoch spezifischer. Das Beersche Gesetz ist in beiden Fällen nicht streng erfüllt.

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **13**, 525—532 (1959). Techn. Hochschule Göteborg (Schweden). — [2] Schöön, N.-H.: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **12**, 1730 (1958); vgl. diese Z. **169**, 374 (1959). E. Bankmann

Ein neues Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung von Sulfat beschreibt S. Kanno[1]. Die sulfathaltige Lösung wird mit Bariummolybdat ($BaMoO_4$) umgesetzt, wobei durch Bildung von Ba-Sulfat eine äquivalente Menge Molybdat frei wird, die mit Thioglykolsäure unter Gelbfärbung reagiert. — *Ausführung.* 5 ml der zu untersuchenden Lösung mit maximal 100 μg/ml Sulfat wird mit 5 ml Borsäurepufferlösung, Reagenslösung und 10 ml Alkohol versetzt. Die Lösung wird 1 Std gerührt und dann filtriert. 10 ml Filtrat werden mit 1 ml 2%iger Thioglykolsäure versetzt, und die Absorption wird bei 365 mμ gemessen. Im Bereich von 0—100 μg Sulfat ist das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt. Es stören je 400 ppm Ca^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} und NO_2^-. Die erhaltenen Ergebnisse sind befriedigend.

[1] Jap. Analyst 8, 180—185 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kanagawa Prefect. Public Health Lab. (Japan). H. Zimmer

Über den Nachweis von Chrom(VI) mit Plasmochin berichten Lee Te-Fung, Wang Nai-Ching und Shen Nai-Kuei[1]. In einer Lösung, die 0,1 n Perchlorsäure und 8% Oxalsäure enthält, reagieren CrO_4^{2-}- oder $Cr_2O_7^{2-}$-Ionen mit Plasmochin (N-Diäthylamin-isopentyl-8-amino-6-methoxychinolin), unter Bildung einer rotvioletten Färbung. Die Nachweisgrenze beträgt 0,05 μg bei einer Verdünnungsgrenze von $1:10^6$. Die Reaktion wird durch Ce^{4+}, Au^{3+}, VO_3^-, BrO_3^-, JO_3^-, JO_4^- und NO_2^- gestört. Ce^{4+} und Au^{3+} können durch Fällung mit Ammoniak abgetrennt werden, während VO_3^- durch Extraktion seines Oxinates mit Chloroform entfernt werden kann. 74 weitere Ionen wurden auf ihren Einfluß untersucht, wobei der größte Teil bei einem Überschuß von 1:200 nicht stört. Zum Nachweis von Cr^{3+}-Ion wird dieses in schwefelsaurer Lösung mit Ammoniumpersulfat bzw. in alkalischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd oxydiert.

[1] Acta chim. sinica **24**, 403—406 (1958) [Chinesisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Med. Colleges Shanghai (China). H. Zimmer

Größere Mengen Chrom, Kobalt(III) und Kupfer können nach den Angaben von D. H. Wilkins[1] komplexometrisch unter Verwendung des metallfluorochromen Indicators Calcein bestimmt werden. — *Kobalt.* Die Lösung von pH 9,5 (Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer) wird mit einem geringen Überschuß an ÄDTA-Lösung versetzt, auf etwa 150 ml gebracht, dann wird 1 Tr. Indicatorlösung (0,1% in 0,001 n Natronlauge) zugegeben und im UV-Licht mit Kupfermaßlösung zurücktitriert. Im Endpunkt verschwindet die leuchtend grüne Fluorescenz.

Anwesendes Wasserstoffperoxyd hat keinen Einfluß. — *Chrom.* Zur schwachsauren Lösung gibt man die ÄDTA-Lösung, stellt den p_H-Wert auf 4,5 (Acetatpuffer), kocht 15 min und verfährt wie zuvor. — *Kupfer.* Der p_H-Wert ist hier 4,5—9,5. Die Ergebnisse sind gut. Die stark gefärbten ÄDTA-Komplexe mit den genannten Metallen beeinträchtigen die Endpunktsbestimmung nicht.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 324—325 (1959). General Electric Res. Lab., Schenectady, N. Y. (USA). E. Bankmann

Fluor. Nach R. Belcher, M. A. Leonard und T. S. West[1], lassen sich noch 0,2 μg Fluorionen in 0,36 ml erkennen, wenn man die von den Verff. angegebene Nachweismethode — Blaufärbung des roten Komplexes von Ce^{III} mit Alizarinkomplexon[2] durch anwesendes Fluorid — verwendet. Durch die Anwesenheit folgender Anionen in 100fachem molarem Überschuß in bezug auf das nachzuweisende Fluorion wird der Nachweis nicht gestört: S^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, Cl^-, Br^-, J^-, CN^-. Ein 6facher Überschuß von *Phosphat* und *mittelstarken Komplexbildnern* wie *Iminodiessigsäure* behindert die Farbreaktion. Die Störung durch *Oxalat, Citrat, Tartrat, ÄDTE* und andere *starke Komplexbildner* läßt sich durch Zusatz von viel Cer(III) umgehen. Al^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} und Zn^{2+} stören den Nachweis, Ca^{2+} nur bei 10fachem Überschuß, und Hg^{2+}, Mn^{2+} und Mg^{2+} stören nicht im 100fachen Überschuß. — *Ausführung.* Man vereinigt 1 Tr. der Probelösung auf der Tüpfelplatte mit 1 Tr. einer 0,001 n Lösung von Alizarin-Komplexon (1,2-Dihydroxyanthrachinon-3-methylamin-N,N'-diessigsäure), die mit Essigsäure-Natriumacetat auf p_H 4,5 gepuffert ist, und setzt unter Rühren 1 Tr. einer 0,001 n Cer(III)-nitratlösung zu. Man vergleicht die Färbung nach 1 min mit der eines Versuches, der an Stelle der Probe mit dest. Wasser ausgeführt wurde. Ist Fluor vorhanden, so tritt an Stelle der Rosafärbung eine Blaufärbung auf. Beobachtung in diffusem Tageslicht erleichtert die Erkennung der Verfärbung.

[1] Talanta (London) **2**, 92—93 (1959). Univ. Edgbaston, Birmingham (England). — [2] Belcher, R., M. A. Leonard u. T. S. West: J. chem. Soc. (London) **1958**, 2390; vgl. diese Z. **165**, 446 (1959). Klaus Brodersen

Zur Bestimmung von Chlorionen-Konzentrationen empfiehlt E. Naumann[1] die Argento-Potentiometrie, die sich auch bei verdünnten Lösungen auf 1% genau in einfacher Meßanordnung an Silberelektroden ausführen läßt. — *Ausführung.* Es dienen eine 5 mm starke Feinsilberstabelektrode, 20 cm lang, 2—5 cm eintauchend als Arbeitselektrode, eine 1 mm starke Feinsilberdrahtelektrode, 15 cm lang, in 0,01 n Salzsäure als Bezugselektrode mit gesättigter Kaliumnitratlösung als Elektrolytbrücke (+ 100 mV Galvanipotential gegen gesättigte Kalomelelektrode), „Pehavi" als Meßgerät, da für 1%ige Genauigkeit die Ablesbarkeit von 0,3 mV ausreicht. Probelösungen mit weniger als 10^{-3} m Chlorid müssen mit AgCl-Suspension auf einen Silber-Chloridgehalt von 10^{-5} Mol AgCl/l gebracht werden, um zuverlässige Potentialmessungen sicherzustellen. Hierzu wird durch abwechselnde Zugabe von 0,01 n $AgNO_3$- oder HCl-Lösung auf das Endpotential + 171 mV eingestellt (je 1 ml 0,01 n Lösung in 50 ml Wasser, Zugabe von jeweils 5 ml). Sobald die Konstanz der Potentialeinstellungen unzureichend ist, muß die Arbeitselektrode am besten mit Sand abgerieben, gewässert und durch kurzes Belassen in 0,01 n Salzsäure gereinigt werden. Als Anwendungsbeispiele sind die Bestimmung des *NaCl-Gehalts in Mersolat* (Analyse von 1,51 g/100 ml, $4{,}1 \cdot 10^{-3}$ Mol NaCl/l entsprechend 16,6% im Mersolat) und des *Chlorionengehalts in einer Solvolysemischung* mit 62 Mol-% Essigsäure und 3 Mol-% Ammoniumacetat angeführt.

[1] Angew. Chem. **71**, 309—310 (1959). Inst. Techn. Chemie, Univ. Jena.
K. Cruse

Die Bestimmung von freiem Brom in wäßriger Bromchloridlösung gelingt nach E. Schulek und K. Burger[1], indem man die Lösung mit einem HCN-Überschuß versetzt. Dabei bildet sich aus BrCl Bromcyan und Chlorion, aus freiem Brom aber Bromcyan und Bromion. Der überschüssige Cyanwasserstoff und das Bromcyan werden durch ein inertes Gas (CO_2) ausgetrieben und das Bromion wird in der zurückbleibenden Lösung nach der Bromcyanidmethode[2] bestimmt. Auf diesem Wege zeigen die Verff., daß sich äquivalente Mengen Chlor und Brom in wäßriger Lösung nur zu 97—98% zu BrCl verbinden, während der Rest der Halogene frei bleibt. — *Ausführung.* 10 ml der etwa 0,1 n Bromchloridlösung werden unter einem gut ventilierten Abzug mit 2 ml einer gegen Methylrot neutralisierten 5%igen Kaliumcyanidlösung gemischt, worauf man $^1/_2$ Std lang einen raschen CO_2-Strom durch die Lösung leitet. Die Lösung wird dann gegen Methylrot neutralisiert, tropfenweise mit Chlorwasser bis zur Gelbfärbung und anschließend mit halb so viel 5%iger Kaliumcyanidlösung versetzt als Chlorwasser zugefügt worden ist. Nach 2—3 min versetzt man mit 0,2 g Kaliumjodid, säuert mit 5 ml 20%iger Salzsäure an, läßt 20 min stehen und titriert mit 0,01 n Thiosulfatlösung, von der 1 ml 0,1998 mg Brom entspricht.

[1] Talanta (London) **2**, 280—282 (1959). Univ. Budapest (Ungarn). — [2] Schulek, E.: Anal. chim. Acta **2**, 74 (1948); vgl. diese Z. **129**, 423 (1949). A. Kurtenacker

Ein jodatometrisches Verfahren zur Bestimmung von Jodiden geben E. Schulek und K. Burger[1] bekannt. Bei Verwendung von Antipyrin als Jodabfangmittel können die Jodionen direkt titriert werden. Da nach der summarischen Gleichung (Gleichungen im Original) ein Jodation zwei Jodionen äquivalent ist und bei den üblichen Jodatlösungen das Äquivalentgewicht mit $^1/_6$ des Molgewichtes berechnet wird, beträgt das Äquivalentgewicht des Jodids $^1/_3$ seines Molgewichtes. Die zu untersuchende Substanz soll nicht mehr als 10% Bromid und in Abwesenheit von Bromid höchstens die 20fache Menge Chlorid enthalten. In Gegenwart von 10% Bromid dürfen nur 40—50% Chlorid (jeweils bezogen auf das Jodid) anwesend sein. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm 0{,}2\%$. — *Ausführung.* Eine 2—10 mg Jodid enthaltende Probe verdünnt man in einem 100 ml-Titrationskolben auf 20 ml und säuert mit 10 ml 50%iger Schwefelsäure an. Dann werden etwa 0,5 g Antipyrin in dem Gemisch aufgelöst und 1—2 ml Stärkelösung (1%ige, mit 0,1% Salicylsäure abgebaute bzw. konservierte Kartoffelstärkelösung) zugefügt. Man titriert mit 0,01 n $KH(JO_3)_2$, wobei man kurz vor dem Endpunkt die Maßlösung nur tropfenweise mit Intervallen von 5—10 sec zufügt. 1 ml 0,01 n $KH(JO_3)_2$-Lösung entspricht 0,5534 mg KJ. — Diese Bestimmung kann man auch im 0,1 n Maßstab durchführen. Dabei entsteht während der Titration ein dunkelbrauner Niederschlag von Antipyrinperjodid, der sich in der Nähe des Endpunktes auflöst, so daß der Farbumschlag trotzdem gut wahrnehmbar ist.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **98**, 242—244 (1959). L. Eötvös-Univ. Budapest (Ungarn). Margot Zimmermann

Für den Nachweis von Technetium haben F. Jasim, R. J. Magee und C. L. Wilson[1] die Reagentien Kaliumxanthogenat, Dimethylglyoxim + Zinn(II)-chlorid, Kaliumrhodanid in salzsaurer Lösung, Thioharnstoff in Salpetersäure, Kaliumrhodanid + Zinn(II)-chlorid, Nitron und Tetraphenylarsoniumchlorid geprüft. Für die vier ersten, welche sich als die besten erwiesen, werden Arbeitsvorschriften gegeben. — *Kaliumxanthogenat.* 10 mμl der Probenlösung versetzt man mit etwa 50 mμl einer gesätt. Lösung von Kaliumäthylxanthogenat und 50 mμl 2 n Salpeter- oder Salzsäure, wobei je nach der Konzentration an Tc^{IV} oder Tc^{VII} eine rosa bis purpurne Färbung entsteht. Man zentrifugiert, gibt

40 mμl Tetrachlorkohlenstoff hinzu und zentrifugiert wieder, wobei die Färbung in die organische Phase geht. Mit der Reaktion, die lediglich durch Mo gestört wird, können 0,02 μg Tc erkannt werden. — *Dimethylglyoxim + $SnCl_2$.* Man gibt 100 mμl einer gesätt. Lösung von Dimethylglyoxim in Äthanol und etwa 50 mμl einer 15—30%igen $SnCl_2$-Lösung in 10 n Salzsäure zu 100 mμl der Probenlösung, die Tc^{IV} oder Tc^{VII} enthalten kann. Mit der sehr beständigen Grünfärbung, die dabei auftritt, können 0,04 μg Tc nachgewiesen werden. — *Thioharnstoff in Salpetersäure.* Man gibt zu 100 mμl der Probenlösung 50 mμl 2 n Salpetersäure und 50 mμl 10%ige Thioharnstofflösung und erwärmt 2—3 min auf 80° C. Bei Gegenwart von Tc^{VII} entsteht eine orangerote Färbung. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,04 μg Tc. — *Kaliumrhodanid in Salzsäure.* 100 ml der Probelösung versetzt man mit 50 mμl 6 n Salzsäure und 40 mμl 20%iger KSCN-Lösung und stellt die Mischung 5 min in kochendes Wasser. Eine rosa bis purpurne Färbung zeigt Tc^{IV} an. Fe^{III} stört.

[1] Talanta (London) **2**, 93—95 (1959). Queen's Univ. Belfast (Nordirland).
G. Denk

Eisen. *Eine neue spektrophotometrische Mikrobestimmung von Eisen mit ÄGTA*[1] wird von F. Bermejo-Martinez und M. Paz-Castro[2] beschrieben. Die Methode gestattet die Bestimmung von Fe bis zu 0,25 μg/ml. Das Beersche Gesetz ist bei p_H 5 von 3—100 μg/ml, bei p_H 4 von 5—140 μg/ml erfüllt. — *Methode.* In 25 ml-Kölbchen gibt man die Eisenlösung, 1 ml ÄGTA-Lösung (5%wäßrige Lösung des Di-natriumsalzes) sowie einige Tropfen n Natronlauge und Pufferlösung von p_H 4 oder 5 nach Clark und Lubs. Der p_H-Wert wird mit einem Beckman-p_H-Meter eingestellt. Man füllt auf, mischt und mißt die Absorption gegen eine Blindprobe im Spekker, Hilger & Wats Ltd.-Absorptiometer, Modell M 760, mit Ilford-Filter 601. Der Gehalt wird an Hand einer Eichkurve ermittelt. — In größeren Mengen stören die Ionen von Cu, Ni, Mn und Co. Cu^{II}, das schwer zu entfernen ist, stört in geringen Mengen bei dem angewandten Filter nicht. Die gelbe Fe-Chelatfärbung bleibt 1—3 Tage stabil. Fluoride und Cyanide stören die Reaktion.

[1] Siehe u. a. F. S. Sadek, R. W. Schmid u. Ch. N. Reilley: Talanta **2**, 38 (1959); vgl. diese Z. **173**, 236 (1960). — [2] Inform. Quím. analít. **13**, 1—7 (1959). Santiago de Compostela (Spanien). Irmgard Pfitzer

Die spektrophotometrische Mikrobestimmung von Eisen mit 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure nehmen F. Bermejo-Martinez und R. Rey-Mendoza[1] nach folgender *Arbeitsvorschrift* vor: Zu der Eisen(III)-lösung gibt man 3 ml 5%ige wäßrige Reagenslösung sowie 10 ml Pufferlösung von p_H 4 nach Clark und Lubs und füllt auf 25 ml auf. Nach gründlichem Durchmischen mißt man die Absorption in 1 cm-Corex-Zelle in Spekker, Hilger & Wats-Absorptiometer, Modell H 760, mit Ilford-Filter 601. Es wird immer ein Blindwert mitgeführt. Im Bereich von 30—250 μg Fe/ml ist die Lichtabsorption eine lineare Funktion der Konzentration. Cu^{II}, Ni^{II}, Mn^{III} und Co^{III} stören die Reaktion.

[1] An. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **55**, 293—298 (1959). Fac. Ci. Santiago de Compostela (Spanien). Irmgard Pfitzer

In einer weiteren Mitteilung beschreiben F. Bermejo-Martinez und R. Rey-Mendoza[1] die *Bestimmung von Fe^{II} mit 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure. — Arbeitsweise.* In einen 250 ml-Kolben gibt man 0,1 n Jodlösung und verdünnt mit dest. Wasser auf ungefähr 100 ml. Man fügt 10 ml der Fe^{II}-Lösung, 10 ml einer wäßrigen 5%igen Reagens-Lösung, 30 ml Pufferlösung von p_H 6 nach Clark und

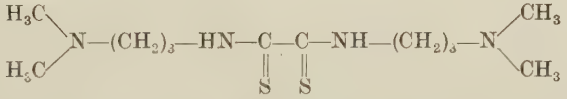
Lubs und einige Tropfen 2 n Natronlauge zu. Dann gibt man sofort 0,5 g KJ zu und titriert das überschüssige Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung. Kurz vor dem Äquivalenzpunkt gibt man noch 5 ml Stärkelösung zu.

[1] An. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **55**, 305—308 (1959). Fac. Ci. Santiago de Compostela (Spanien). Irmgard Pfitzer

Über eine photometrische Methode der Mikrobestimmung von Eisen(II)-ionen mit dem Hydrazoniumsalz der Hydrazindithiocarbaminsäure berichten A. Musil und W. Haas[1]. Zur *Darstellung des Reagenses* werden 12,5 ml Hydrazinhydrat (80%ig = 0,2 Mol) in 100 ml Alkohol gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 6 ml Schwefelkohlenstoff (0,1 Mol) versetzt. Der kristalline weiße Niederschlag wird nach dem Absaugen mit Alkohol und anschließend mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Die wäßrige Lösung des Reagenses (1 mg/ml) ist nur einen Tag beständig. Zur *Aufstellung der Eichkurve* für Eisen(II)-ionen verdünnt man wechselnde Mengen Eisen(II)-ammoniumsulfatlösungen, die je Milliliter 1, 10 und 100 μg Eisen enthalten, im 100 ml-Meßkolben auf etwa 80 ml, gibt 10 ml Reagenslösung hinzu und füllt zur Marke auf. Das Beersche Gesetz ist von 0,01 bis 5,0 μg Eisen/ml erfüllt. Die Extinktion wird nach 5—10 min in 5 cm-Küvetten bei 570 nm gegen reines Wasser gemessen. *Eisen(III)-Lösungen* werden nach Reduktion mit Ascorbinsäure und Zugabe von 5 ml Natriumacetatlösung (50 mg Natriumacetat/ml) in gleicher Weise bestimmt. Diese Bestimmung des 3wertigen Eisens über das 2wertige ist allerdings nach den Angaben der Verff. mit demselben Spektralphotometer wie oben nur von 0,01—0,4 μg/ml Eisen möglich (Extinktionsbereich 0,009—0,242 bei 5 cm-Küvetten). Eine Begründung dieser auffallenden Abweichung wird leider nicht gegeben. Mit einem Colorimeter mit Grünfilter läßt sich der Bestimmungsbereich bis 2 μg/ml erweitern. Mangan und Molybdän stören bis zu 50fachem Überschuß bei 10 μg Eisen nicht. Zink, Aluminium, Wolfram, Vanadium, Nickel, Kobalt, Chrom(III) und Uran bedingen in gleichen Konzentrationen teils kleine, bei geringen Überschüssen aber zum Teil erhebliche Fehler. Über Standardabweichung und praktische Analysenwerte wird nichts mitgeteilt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 481—487. Univ. Graz (Österreich).
H. Specker

Spuren von Kobalt, Nickel und Kupfer nebeneinander können nach W. D. Jacobs und J. H. Yoe[1] spektralphotometrisch mit *N,N'-bis(3-Dimethylaminopropyl)dithiooxamid*



bestimmt werden. Grundlage der Bestimmungsmethode ist die Messung der Extinktion bei 3 Wellenlängen bei bekannten molaren Extinktionskoeffizienten der einzelnen Metallchelate bei diesen Wellenlängen. Das Beersche Gesetz ist bei allen 3 Systemen von 0,16—4,00 ppm erfüllt. — *Arbeitsvorschrift.* Man löst die Probe, die die Komponenten in den angegebenen Konzentrationen enthalten soll, in einem 25 ml-Meßkolben in üblicher Weise, fügt 4 ml 0,1%ige Gummi arabicum-Lösung und 3 Tr. einer 0,1%igen Thymolphthaleinlösung hinzu. Die Probe wird dann mit Natronlauge auf p_H 9,0 $\pm$ 0,3 eingestellt (Verschwinden der Indicatorfarbe). Nach Zugabe von 3 ml Reagenslösung ($1{,}5 \cdot 10^{-3}$ m in Äthanol) füllt man zur Marke auf und photometriert nach 30 min gegen die Reagenslösung. Für 1 cm-Küvetten lassen sich die molaren Konzentrationen der einzelnen Kationen aus folgenden Gleichungen berechnen: *a) Bestimmung in Gegenwart nur eines Kations.* $Co \cdot 10^5$

$= 6{,}89 \cdot E_{430}$; $Ni \cdot 10^5 = 14{,}0 \cdot E_{500}$; $Cu \cdot 10^5 = 6{,}67 \cdot E_{365}$; *b) Bestimmung in Gegenwart von 2 Kationen.* $Co \cdot 10^5 = 8{,}03 \cdot E_{430} - 2{,}63\, E_{500}$; $Ni \cdot 10^5 = 16{,}3 \cdot E_{500} - 7{,}25\, E_{430}$; $Co \cdot 10^5 = 9{,}75 \cdot E_{430} - 2{,}97\, E_{365}$; $Cu \cdot 10^5 = 9{,}42 \cdot E_{365} - 9{,}08\, E_{430}$; $Ni \cdot 10^5 = 14{,}8 \cdot E_{500} - 1{,}95\, E_{365}$; $Cu \cdot 10^5 = 7{,}08 \cdot E_{365} - 3{,}10\, E_{500}$; *c) Bestimmung bei Anwesenheit der 3 Kationen.* $Co \cdot 10^5 = 10{,}6\, E_{430} - 2{,}99\, E_{365} - 1{,}95\, E_{500}$; $Ni \cdot 10^5 = 16{,}6\, E_{500} - 7{,}50\, E_{430} + 0{,}11\, E_{365}$; $Cu \cdot 10^5 = 9{,}03\, E_{365} - 7{,}46\, E_{430} - 3{,}37\, E_{500}$. Von den untersuchten Kationen gibt außer Nickel, Kobalt und Kupfer nur Palladium mit dem Reagens eine Farbreaktion; Kationen, die in alkalischer Lösung Niederschläge bilden, wie z. B. Eisen(III), Aluminium und Mangan, müssen entfernt oder maskiert werden. Von den Anionen sollen Cyanide und in höheren Konzentrationen Citrate und Tartrate nicht zugegen sein. Die mitgeteilten Analysenergebnisse an NBS-Proben sind recht befriedigend.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 435—443 (1959). Pratt Trace Analysis Lab. Univ. Charlottesville, Va. (USA). H. Specker

Nickel. *Eine neue photometrische Bestimmungsmethode von Nickel* gründet M. Ja. Šapiro[1] auf die Reaktion mit einer 0,02%igen wäßrigen Lösung von Murexid (Ammoniumsalz der Purpursäure), deren purpurrote Färbung in schwach ammoniakalischem Medium in Anwesenheit von Nickelsalzen in Orangegelb umschlägt. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,2 μg Ni/ml, die Grenzkonzentration also $1:5 \cdot 10^6$. Man versetzt 1 ml der zu untersuchenden Lösung mit 0,2 ml 0,5%iger Ammoniaklösung und 0,05 ml 0,02%iger Reagenslösung. Alkalien, alkalische Erden, Mo^{VI}, V^{V}, W^{VI}, Pd^{II}, $Pt^{II,IV}$, Zr^{IV}, Th^{IV}, Nb^{V}, Ta^{V}, Au^{III}, Te^{IV}, Se^{IV}, Be, Ag, Cd, As^{V}, P^{V} und Cu^{II} stören nicht. Größere Konzentrationen von Fe^{II}, Fe^{III}, Co^{II}, Pb^{II} und Mn^{II} reagieren zwar nicht mit Murexid, stören aber die Bestimmung. In schwach ammoniakalischer Lösung reagieren nur Zn und Mg (1 μg Zn/ml, $1:10^6$ bzw. 20 μg Mg/ml, $1:5 \cdot 10^4$). Im Konzentrationsbereich 0,2—5 μg Ni/ml Lösung folgt die Intensität dem Beerschen Gesetz; Reagensüberschuß stört durch seine Färbung, es wird deshalb colorimetrisch titriert. 1 μg Nickel entspricht 0,2 ml 0,02%iger Murexidlösung. — *Colorimetrische Nickeltitration im Stahl.* 0,1—0,2 g Stahl werden in kochender Schwefelsäure (1:9) gelöst, Fe^{II} wird mit 1 ml Perhydrol oxydiert und die saure Lösung mit Ammoniak neutralisiert bis Eisenhydroxyd ausfällt (p_H 6,2—6,4). Zu der schwach sauren Lösung werden 10 ml 0,5 n Zinksulfatlösung zugegeben, mit 10 ml 1 n $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung gefällt und $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, das das gesamte Nickel enthält, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Aus dem Filterrückstand wird $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ mit carbonatfreier 5%iger Natronlauge herausgelöst. Die auf dem Filter zurückgebliebenen Eisen- und Nickelhydroxyde werden in Schwefelsäure (1:9) gelöst, die Lösung wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, der NH_3-Überschuß wird durch Kochen entfernt, worauf man die Lösung im 100 ml-Meßkolben zur Marke auffüllt. 10 ml dieser Lösung werden mit 0,02%iger wäßriger Murexidlösung bis zum Erscheinen der orangegelben Farbe titriert. Die Farbintensität wird mit einer Reihe von frisch bereiteten Standardlösungen verglichen, die 0,5—5 μg Ni/ml und äquivalente Mengen Murexid enthalten. Das Verfahren gibt sehr gute Resultate, auch wenn der Stahl neben 0,1—0,2% Ni bis zur 10fachen Menge Kobalt enthält.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 365—366 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pirogovmediz. Inst. Odessa (UdSSR). N. Kalat

Die Bestimmnng kleiner Mengen Nickel neben großen Mengen anderer Kationen führen D. Monnier und W. Haerdi[1] mit *Cyclohexandiondioxim (Nioxim)* durch. Die Probelösung wird zunächst mit Nioximlösung bei p_H 3,5 versetzt und dann mit Benzol extrahiert, wobei der Nickelnioximkomplex als Niederschlag in die Benzolschicht übergeht, während die Begleitmetalle in der wäßrigen Phase

bleiben. Nach der Extraktion stören nur noch Pd^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Hg_2^{2+} und größere Mengen Cr^{6+} und Pb^{2+}. Nach dem Lösen des Nickelkomplexes in Salzsäure wird die wäßrige Phase, in der sich nun das Nickel befindet, mit Chinolin ausgeschüttelt, in dem das Nickel mit gelber Farbe löslich ist. Es kann dann colorimetrisch bei 436 mμ ermittelt werden. 2—35 μg Ni/ml lassen sich mit einem maximalen Fehler von 6% bestimmen. — Bei Gegenwart von sehr viel Kobalt muß eine Vorextraktion mit Ammoniumrhodanid und Äthylacetat durchgeführt werden, wobei aber Hg^{I}, Hg^{II} und große Mengen Pb^{II} stören. — Als Anwendungsbeispiele werden gebracht: *1. Bestimmung von Nickel in Kobaltsalzen.* Man löst 0,2—0,7 g des Kobaltsalzes in 5 ml 5 n Salzsäure, gibt 10 ml 60%ige NH_4SCN-Lösung und 10 ml Äthylacetat hinzu und trennt dann die beiden Schichten. Die wäßrige Lösung versetzt man mit 0,1 ml konz. Salzsäure und 10 ml Äthylacetat und wiederholt das Verfahren so oft, bis das Lösungsmittel nicht mehr gefärbt wird. Der p_H-Wert muß dabei stets unter 2 bleiben. Die Apparatur wäscht man mit 3 ml 5 n Ammoniak und 2 ml Wasser, vereinigt die wäßrigen Lösungen, stellt mit 5 n Ammoniak p_H 5 bis 10 ein, fällt das Nickel mit 5 ml 0,0563 m Nioximlösung, schüttelt nach 10 min mit 10 ml Benzol aus, trennt und wäscht die Benzolschicht 3mal mit 5 ml 5 n Ammoniak und 2mal mit 5 ml Wasser. Zur organischen Phase gibt man 5 ml 5 n Salzsäure, schüttelt, läßt absitzen, wäscht die Benzolschicht 2mal mit 5 ml Wasser, verdünnt im Meßkolben auf 50 ml und bestimmt das Nickel entweder nach R. C. Ferguson und C. V. Banks[2] oder nach dem Verfahren der Verff. Dazu versetzt man die Lösung mit 1 ml Pufferlösung (0,055 n Essigsäure + 0,141 m Natriumacetatlösung; (p_H 5) und mit einem Überschuß von 0,01 m Nioximlösung. Nachdem sich der Niederschlag gebildet hat, gibt man 2 ml Chinolin, welches mit Wasser gesättigt ist, hinzu. Bei 80° C geht das Nickelnioxim rasch in das organische Lösungsmittel über. Nach dem Zentrifugieren der erkalteten Mischung trennt man, wäscht mit Chinolin, bringt die organische Schicht im Meßkolben mit Chinolin auf 5 ml und mißt die Extinktion bei 436 mμ. — Zur Erzielung der größtmöglichen Genauigkeit wurde eine Extraktionsapparatur entwickelt (Abb. 1), bei der die Lösung zunächst in *A* eingefüllt und dann durch Vakuum nach *B* gesaugt wird, wobei die durchgesaugte Luft gleichzeitig für die Durchmischung sorgt. Nach einigen Minuten drückt man die wäßrige Lösung mit dem Gummiball *C* wieder zurück nach *A* und entfernt das organische Lösungsmittel durch *E*. Nach Zugabe von neuem Extraktionsmittel nach *A* wird das Verfahren wiederholt. 1 Teil Co kann noch neben 30000 Teilen Ni bestimmt werden. — *2. Bestimmung von Nickel neben Cu^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+} und Ca^{2+}.* Auch hierbei empfiehlt

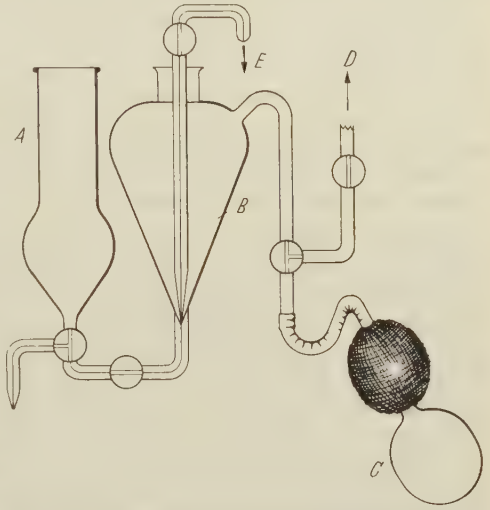


Abb. 1. Extraktionsapparat nach Monnier und Haerdi. *A* Füllgefäß; *B* Extraktionsgefäß; *C* Gummiball. *D* Vakuum; *E* Capillare zur Entfernung des org. Lösungsmittels

sich, besonders wenn große Mengen von Fremdkationen vorliegen, die Vorextraktion mit Rhodanid-Äthylacetat. — Für alle Operationen wird bidest. Wasser verwendet.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 444—455 (1959). Univ. Genf (Schweiz). — [2] Analyt. Chemistry **23**, 448 (1951); vgl. diese Z. **136**, 308 (1952). G. Denk

Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Nickel neben Eisen und Kobalt führen L. Ducret und L. Pateau[1] die Metalle in die *o-Phenanthrolinkomplexe* M^{II} $(o\text{-}ph)_3^{2+}$ über und geben Cer(IV)-sulfatlösung hinzu, wodurch die Komplexe von *Eisen* und *Kobalt* oxydiert werden. Die *Nickel*verbindung wird mit Trichloressigsäure zu dem Salz $[Ni(o\text{-}ph)_3](CCl_3COO)_2$ umgesetzt, welches im Gegensatz zu den oxydierten Eisen- und Kobaltkomplexen mit *Dichlor-1,2-äthan* und einigen anderen organischen Lösungsmitteln extrahiert werden kann. Die organische Phase wird noch einmal mit Cer(IV)-sulfat, Trichloressigsäure und o-Phenanthrolin ausgeschüttelt um die letzten Spuren von Eisen zu entfernen. In der organischen Schicht wird die Lichtabsorption bei 520 mμ gemessen. Sie gehorcht bis zu 15 mg Nickel dem Beerschen Gesetz. Die Fehler liegen bei 1%; Nitrationen stören. — *Ausführung.* In 5 ml der salz- oder schwefelsauren Probelösung mit höchstens 5 mg Fe, erhalten z. B. durch Auflösen von 15—16 mg des Metalls oder der Legierung, reduziert man mit 0,5 ml 5%iger Kaliummetabisulfitlösung das Eisen und gibt nach etwa 1 min 10 ml 0,1 m o-Phenanthrolinlösung hinzu (5 g in 25 ml 1 n Schwefelsäure gelöst, mit Wasser auf 250 ml verdünnt). Nach 5 min fügt man unter Schütteln tropfenweise eine 0,1 m Lösung von Cer(IV)-sulfat in 1 n Schwefelsäure bis zum Umschlag nach Blau und noch einen Überschuß von 2 ml hinzu. Enthält die Probe kein Eisen, so kann man vorher 1 ml Ferroinlösung hinzugeben. Nun versetzt man die Lösung mit 3 ml 0,5 m Trichloressigsäurelösung und 10 ml Dichlor-1,2-äthan (KP 83 $\pm$ 1° C) und schüttelt 3 min. Nach dem Abtrennen extrahiert man die organische Schicht noch einmal 2 min mit einer Mischung aus 10 ml 0,01 m Cer(IV)-sulfatlösung in 0,2 m Schwefelsäure, 1 ml 0,1 m o-Phenanthrolinlösung und 1 ml 0,5 m Trichloressigsäure, zentrifugiert und mißt die Extinktion bei 520 mμ in einer 2 cm-Zelle. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 568—572 (1959). Centre Nat. d'Etudes des Télécommunications, Issy-les-Moulineaux (Frankreich). G. Denk

Die Trennung und quantitative Bestimmung von Nickel und Kobalt unter Verwendung von Tributylphosphat als Extraktionsmittel beschreiben A. Musil und G. Weidmann[1]. Zunächst bestimmt man in bekannter Weise Nickel und Kobalt zusammen elektrolytisch. Eine zweite Probe wird in 50 ml 8,3 n Salzsäure gelöst und danach mit 50 ml Tributylphosphat Toluol-Mischung (2:1) extrahiert. Diese Mischung wird vorher 2mal mit einer Säure geschüttelt, deren Konzentration die gleiche ist wie in der zu extrahierenden Lösung. Nach der Extraktion pipettiert man 25 ml der organischen Phase ab und schüttelt das Kobalt portionsweise mit genau bekanntem Volumen dest. Wasser (insgesamt 25 ml) zurück. Von dieser wäßrigen Phase entnimmt man eine genau gemessene Menge (20 ml), überführt in einen 50 ml-Meßkolben, füllt zur Marke auf und mißt die Extinktion bei 490 mμ. Die Eichkurve muß wegen der starken Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Salzsäurekonzentration unter genau gleichen Bedingungen aufgestellt werden. Über Störungen durch andere Elemente, wie z. B. Eisen(III)-ionen wird nichts mitgeteilt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 476—480. Univ. Graz (Österreich).
H. Specker

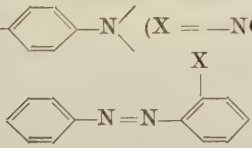
Ruthenium. Nach W. D. Jacobs und J. H. Yoe[1] läßt sich *Ruthenium spektralphotometrisch mit N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-dithiooxamid* in stark salzsaurer Lösung bestimmen. Es lassen sich mit dem Reagens noch 0,02 μg/ml erfassen und 14,8—177,9 μg nach Destillation in einer geeigneten Apparatur[2] bestimmen. Die Methode zeichnet sich gegenüber anderen[3] hauptsächlich dadurch aus, daß sie schneller durchführbar ist. Die Genauigkeit entspricht der bekannter Methoden[3]. Es stören: Rh^{III}, Ir^{IV}, Pt^{IV}, Pd^{II} und Os. — *Ausführung.* Falls die Probe Chloride enthält, müssen diese durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt werden. Die Probe wird in einem 200 ml-Kolben auf etwa 25 ml verdünnt und 10%ig schwefelsauer gemacht. Man fügt 25 ml 10%ige Natriumbromatlösung zu, destilliert 15 min und fängt das Destillat in 10 ml 6 m Salzsäure auf. Man dampft das Rutheniumtetroxyd enthaltende Destillat auf etwa 1 ml ein, wäscht es mit 1—2 ml Wasser in einen 25 ml-Meßkolben, setzt 10 ml konz. Salzsäure und 3 ml einer $3 \cdot 10^{-3}$ m Reagenslösung (87 mg in 100 ml 95%igem Alkohol) zu, läßt 15 min in einem siedenden Wasserbad stehen, füllt mit Wasser zur Marke auf und photometriert bei 630 mμ gegen dest. Wasser.

[1] Talanta (London) **2**, 270—274 (1959). Univ. Charlottesville, Va. (USA). — [2] Steele, E. L., u. J. H. Yoe: Analyt. Chemistry **29**, 1622 (1957); vgl. diese Z. **162**, 438 (1958). — [3] Vgl. diese Z. **133**, 450 (1951); **142**, 304 (1954); **172**, 138 (1960). Klaus Brodersen

Rhodium kann spektralphotometrisch mit Thioäpfelsäure auch neben Palladium[1] bestimmt werden, berichten V. L. Wagner jr., und J. H. Yoe[2] in Fortsetzung ihrer Arbeiten über spektralphotometrische Bestimmungen[1]. Es lassen sich so 1—10 μg/ml durch Photometrieren bei 340 mμ analysieren. Wenn 4 μg/ml Rh vorhanden sind, stören folgende Mengen gerade noch nicht: 0,5 μg/ml Pt^{IV}, 0,05 μg/ml Pd^{II}, 0,2 μg/ml Ru^{III}, 1 μg/ml Os^{VI}, 1,5 μg/ml Ir^{IV} und 0,2 μg/ml Au^{III}. — *Ausführung. Rhodiumbestimmung.* Man versetzt 1 ml der 2—7 μg/ml Rh enthaltenden Probelösung mit 1 ml einer frisch bereiteten 0,05 m Reagens-Lösung, erhitzt 40 min im siedenden Wasserbad, kühlt ab, fügt 10 ml Salzsäure-Kaliumchlorid-Pufferlösung vom p_H 2 zu, füllt auf 25 ml auf und photometriert bei 340 mμ. — *Bestimmung von Rhodium und Palladium nebeneinander. 1. Palladium.* Man versetzt 1 ml der Probelösung in einem 25 ml-Meßkolbenmit 1 ml 0,05 m Reagens-Lösung, setzt 10 ml Pufferlösung zu, verdünnt zur Marke und photometriert bei 350 mμ. *2. Rhodium.* Man verfährt wie oben unter 40 min langem Erhitzen.

[1] Wagner, V. L., u. J. H. Yoe: Talanta **2**, 223 (1959); vgl. diese Z. **173**, 261 (1960). — [2] Talanta **2**, 239—243 (1959). Univ. Charlottesville, Va. (USA). Klaus Brodersen

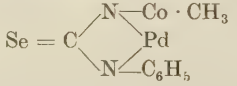
Palladium. *Über die funktional-analytischen Gruppen für Palladium* berichten G. Popa, D. Negoiu und Gh. Baiulescu[1]. Es werden 22 organische Substanzen (Azofarbstoffe), die mit Palladium reagieren, untersucht und Aussagen über ihre funktional-analytischen Gruppen gewonnen. Als solche Gruppen werden angesehen:



Zur photometrischen Palladiumbestimmung werden insbesondere Benzylorange, Methylorange, Magnezon 1 und Methylrot untersucht, welche eine Erfassung von 2,5—400 μg Pd^{2+} gestatten. Das empfindlichste Reagens ist Methylrot, mit dem man Palladium noch bei 14fachem Überschuß von Platin bestimmen kann.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 322—330 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatsuniv. Bukarest (Rumänien). O. Gautsch

Als neues Reagens zur qualitativen und quantitativen Analyse von Palladium und anderen edlen Metallen schlagen F. Pino-Pérez, F. Burriel-Martí und L. M. Conejero[1] *α-Acetyl-β-phenyl-selenharnstoff* vor. Die aus Kaliumselenocyanat, Acetylchlorid und Anilin gewonnene Substanz hat den Schmelzpunkt 183—185° C und ist in Pyridin gut löslich. Geeigneter für analytische Zwecke ist eine 0,1%ige Lösung in Alkohol, die die nötige Stabilität aufweist. Verff. untersuchen die Reaktion dieser Reagenslösung mit 0,1%igen Lösungen von Os, Pd, Pt, Au, Hg^{I}, Hg^{II} und Ag. Es bilden sich braune bis violette Niederschläge und Trübungen, deren Verhalten gegen verd. Salpetersäure (1 + 1), 10%iges Ammoniak oder 10%ige Kaliumcyanidlösung geprüft wird. Für Pd werden die Bedingungen für eine quantitative colorimetrische Bestimmung untersucht. Das Beersche Gesetz ist bei p_H 9,8 (ammoniakalisch) von 32—320 μg Pd, bei p_H 2,43 (salzsauer) von 25—170 μg Pd erfüllt. Das Absorptionsmaximum liegt bei 470 mμ. Der Komplex hat die Formel



[1] Inform. Quím. analít. **13**, 38—51 (1959). C. S. de I. C. Madrid und La Laguna (Spanien). Irmgard Pfitzer

Über die Fällung von Palladium mit Furfurol und Hydroxylamin berichten F. Pino-Pérez, F. Burriel-Martí und L. Martínez-Conejero[1]. — *Ausführung.* Zu der Probe mit etwa 30—40 mg Pd, gelöst in ungefähr 100 ml etwa 0,36 n Salzsäure gibt man 0,5 g Furfurol und die Lösungen von 0,25 g Na-Acetat in 10 ml wäßrigem Äthanol (1 : 1) und 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 10 ml Methanol. Man läßt mindestens 3 Std bei Zimmertemperatur stehen, filtriert durch einen Filtertiegel, wäscht mit 50 ml 0,05 n Salzsäure und dann mit 50 ml Wasser. Man trocknet bei 110° C und wägt. Der Umrechnungsfaktor ist 0,2569. Es muß gereinigtes Furfurol verwendet werden. Fe^{II} stört nicht, Ce^{IV} stört nur in großen Mengen, Au^{III} stört.

[1] An. Soc. españ. Física Quím., Ser. B **55**, 331—334 (1959). C. S. de I. C. Madrid und La Laguna (Spanien). Irmgard Pfitzer

5-Iminothiazolin-2-thioamid wurde von Ping-Shih T'ien und K'uei Wang[1] *als Reagens zur heterometrischen Titration von* Pd^{II} verwendet. Sowohl in wäßriger als alkoholischer Lösung wurden Verbindungen der Zusammensetzung Reagens: Pd = 1:1 und 2:1 nachgewiesen. Durch Zugabe von ÄDTA kann die störende Wirkung einer Reihe von Kationen ausgeschaltet werden. Bei einer heterometrischen Bestimmung von 0,2 mg Pd in 30 ml alkoholischer Lösung stören bei einem Fehler von ± 3,5% nicht 50—200 mg Ca, Ba, Zn, Mn, Fe^{III}, Cr, Pb, Pt^{IV}, Cu, Ce^{III} und Cd. Die Titrationsdauer beträgt 20 min.

[1] Acta chim. sinica **25**, 85—91 (1959) [Chinesisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Peking, Medical Coll., Dep. of Chem. Hildegard Pluskal

A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty[1] haben Untersuchungen zur *amperometrischen Bestimmung von Palladium* ausgeführt und festgestellt, daß der Diffusionsstrom von Palladiumchloridlösungen (20 ml) in Acetatpufferlösung (5 ml einer Lösung von 27,2 g Natriumacetattrihydrat und 11,6 ml Eisessig in 100 ml) an der Tropfelektrode (t = 6,0 sec, m = 1,083 mg/sec, 44,9 cm Hg-Säule) und bei Zusatz von Gelatinelösung (1 ml 0,2%ige Lösung) nach Befreien von gelöstem Sauerstoff zwischen −0,3 und −0,8 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode konstant ist, ebenso für *Bismuthiol I* zwischen 0 und −0,3 V, für Bismuthiol II von 0 bis −0,8 V, für *2-Mercaptobenzthiazol* von −0,4 bis −0,6 V und für *2-Mercaptobenzimidazol* von −0,2 bis −0,7 V. Palladium (1,2—2,5 mg in 25 ml)

läßt sich daher mit Bismuthiol I bei $-0{,}3$ V, mit den übrigen Reagentien bei $-0{,}5$ V amperometrisch bestimmen. Die Resultate sind bei Bismuthiol und 2-Mercaptobenzimidazol sogar bei Mengen bis zu 6 mg gut, beim Thiazol werden bei noch größeren Mengen aber Fehler von 5% festgestellt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 386–389 (1959). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). K. Cruse

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Palladium eignet sich nach Untersuchungen von V. L. Wagner jr. und J. H. Yoe[1] der gelb gefärbte *Komplex mit Thioäpfelsäure* unter folgenden Bedingungen: 1 ml der Probelösung (50–175 ppm Palladium), 5 ml von frisch bereiteter 0,01 m Thioäpfelsäurelösung und 10 ml der Pufferlösung mit p_H 2 (53 ml 0,2 n HCl + 250 ml 0,2 n KCl im Liter) werden im Meßkolben auf 25 ml verdünnt. Bei dieser Reihenfolge der Zugabe tritt die Farbreaktion rasch ein. Der gelb gefärbte Komplex, PdR_2, bleibt mehrere Tage stabil. Die Extinktion wird bei 350 mμ (Absorptionsmaximum) gegen Wasser gemessen. Das Reagens absorbiert bei dieser Wellenlänge nicht. Die Konzentrationswerte werden einer Eichkurve entnommen. Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 0,4–10 ppm Pd erfüllt. Der Bereich 2–7 ppm wird als besonders geeignet für die Bestimmung empfohlen. Die praktische Empfindlichkeit der Methode liegt bei 0,05 ppm Pd. Temperaturänderungen innerhalb 15 und 35° C haben keinen merklichen Einfluß. Die Bestimmung von 4,00 ppm Palladium in Gegenwart verschiedener Ionen verläuft störungsfrei bis zu folgenden Toleranzgrenzen: 15 ppm Pt^{IV} (H_2PtCl_6); 4 ppm Rh^{III} ($RhCl_3$); 3 ppm Ru^{III} ($RuCl_3$); 3 ppm Os^{VI} (K_2OsO_4); 20 ppm Ir^{IV}($IrCl_4$); 1 ppm Au^{III}($AuCl_3$); $>$ 100 ppm $Ni^{II}[Ni(NO_3)_2]$; $>$ 100 ppm $Co^{II}[Co(NO_3)_2]$; 0,6 ppm $Cu^{II}[Cu(NO_3)_2]$; 40 ppm $Cr^{III}[Cr(NO_3)_3]$; 0,3 ppm $Fe^{III}[Fe(NO_3)_3]$; 80 ppm $V^{IV}(VOCl_2)$; $>$ 10000 ppm Sulfat (Na_2SO_4); $>$ 10000 ppm Nitrat (KNO_3).

[1] Talanta (London) **2**, 223–229 (1959). Univ. Charlottesville, Virginia (USA). Damjana Vukanović

Wie B. Sen[1] in Fortsetzung seiner früheren Arbeiten[2] berichtet, läßt sich Pd spektralphotometrisch mit *Phenyl-α-pyridylketoxim* bestimmen. Man fällt mit dem Reagens, setzt bei Anwesenheit von Fe, Co, Ni oder Cu ÄDTE zu, und extrahiert den Palladiumkomplex bei p_H 8–9. Man photometriert entweder bei 340 oder bei 410 mμ in 1 cm-Zellen. Nur Gold und Cyanid stören. — *Ausführung.* Man setzt 1 ml der 1%igen Reagenslösung in 95%igem Äthylalkohol zur Probelösung, verdünnt auf 10 ml, bringt den p_H-Wert auf 8–9 mit Sodalösung, und extrahiert 3mal mit je 5 ml Chloroform. Man füllt mit Chloroform auf 25 ml auf und photometriert.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 881–884 (1959). State Univ., Baton Rouge, La. (USA). — [2] Chem. and Ind. **1958**, 562. Klaus Brodersen

Die Bestimmung von Palladium mit α,β-Dioxyiminoacetoacetanilid, die J. S. Dave und A. M. Talati[1] beschreiben, beruht auf der Bildung eines gelben Komplexes aus schwach saurer Lösung, $p_H > 0{,}1$. Hg, Sn, Co, Ni, Zn, Cd, Cu, Mn, Ca, Ba, Mg, Fe^{III} und Cr stören dabei nicht. Es stören dagegen NO_3^-, CN^- und J^-. — *Arbeitsweise.* Zur Bestimmung von 5–25 mg Pd verdünnt man die Lösung auf 100 ml, säuert mit verd. Salzsäure auf p_H 0,4–0,7 an, erwärmt und fällt mit 1%iger alkoholischer α,β-Dioxyiminoacetoacetanilidlösung. Man digeriert den Niederschlag etwa 1 Std auf dem Wasserbad, filtriert, wäscht mit Wasser und trocknet bei 110–120° C zu $Pd(C_{10}H_{10}O_3N_3)_2$, Faktor 0,1950.

[1] J. Indian chem. Soc. **36**, 179–182 (1959). M.S. Univ. Baroda (Indien). Hildegard Pluskal

Osmium. Nach H. F. Schaeffer[1] können *75 µg Osmium*, als Tetroxyd in verdünnter wäßriger Lösung vorliegend, mit *1,2,3,4-Tetrahydro-6-methoxychinolin* an der Bildung charakteristischer grüner Kristalle nachgewiesen werden, die im Original abgebildet sind. Der Verf. verwendet eine 3%ige Lösung der Base in 2 n Salzsäure als Reagens. Gold und Platin stören den Osmium-Nachweis, Kupfer und Iridium stören nicht.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1112—1113 (1959). College Emporia, Kan. (USA).
Klaus Brodersen

Osmium reagiert nach Untersuchungen von A. K. Majumdar und J. G. Sen Gupta[1] in schwach saurer Lösung mit *Anthranilsäure* zu einer in Wasser leicht löslichen, intensiv violetten Verbindung. Diese Verbindung, deren Färbung ihre maximale Intensität im Bereich zwischen p_H 5,5 und 6,5 erreicht, wurde als 1:1-Komplex von 4wertigem Osmium mit Anthranilsäure identifiziert. Sie bildet sich auch bei der Reaktion von Anthranilsäure mit 6wertigem (Osmate) und 8wertigem Osmium (Osmiumtetroxyd). In diesen Fällen wird das Osmium zunächst durch überschüssiges Reagens zur 4wertigen Stufe reduziert. Die außerordentlich intensive Färbung, die durch ein Absorptionsmaximum bei 460 mµ mit einer zum roten Spektralbereich flach abfallenden Flanke hervorgerufen wird (Anm. d. Ref.: die Molarextinktion ε_{460} wird an Hand des Absorptionsspektrums zu etwa 20000 l/Mol · cm geschätzt), gestattet den Nachweis von Osmium bis zu Verdünnungen von 1:125000000. Die bei 460 mµ gemessenen Extinktionen folgen streng dem Beerschen Gesetz bei Osmiumgehalten von 0,5—8 µg/ml. Der optimale Bereich für photometrische Konzentrationsbestimmung ist mit 2—6 µg Os/ml angegeben. Die Färbung bildet sich in allen Fällen im Verlauf einer Zeitreaktion; die nach völligem Umsatz erreichten Extinktionsmeßwerte sind über genügend lange Zeit konstant. Hexachloroosmate(IV) reagieren in der Kälte sehr langsam; in der Hitze (Wasserbad) wird nach 10 min die maximale Extinktion erreicht. Bei der Reaktion von Osmaten(VI) und Osmiumtetroxyd wird der Endwert in der Kälte nach 1 Std erreicht. Wegen der Unspezifizität des Reagenses treten mit zahlreichen Metallkationen Störungen auf, die sich aber durch Maskierung mit Äthylendiamintetraessigsäure weitgehend beheben lassen. Insbesondere dürfen dann merkliche Mengen anderer Platinmetalle (Ru, Rh, Pd, Ir) zugegen sein. Der Osmiumkomplex mit Anthranilsäure ist ziemlich stabil; seine Dissoziationskonstante ist mit $K = 4{,}6 \cdot 10^{-5}$ angegeben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 532—539 (1959). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien).
H. Hartkamp

Die Trennung von Platin und Iridium in 10 mg-Mengen gelingt nach D. D. Busch, J. M. Prospero und R. A. Naumann[1] mit Hilfe des Anionenaustauschers Dowex A-1 (200—400 mesh, 10% vernetzt). Die Verff. haben ihre Arbeiten mit den Leitisotopen Platin-191 und Platin-193 m sowie Iridium-192 überwacht. — *Ausführung.* Zu 2 ml einer Lösung, die 10 mg Pt und 10 mg Ir enthalten soll, setzt man 2 ml konz. Salzsäure und dampft bis fast zur Trockne ein. Jetzt werden 2 ml 9 n Salzsäure und 0,5 ml 30%ige Wasserstoffperoxydlösung zugesetzt und es wird wiederum bis fast zur Trockne eingedampft. Man löst den Rückstand in 1 ml 3 n Salzsäure und 5 Tr. 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung, setzt 3 min auf ein siedendes Wasserbad, bringt bei 80° C auf eine Dowex 1-Kolonne und eluiert mit 10—30 ml 9 n Salzsäure das Iridium und anschließend mit 50%iger Perchlorsäure das Platin. Der Ionenaustauscher befindet sich in der Chloridform in 5 cm langen Säulen von 5 mm ⌀.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 884—886 (1959). Univ. Princeton, N. J. (USA).
Klaus Brodersen

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualititative und quantative Analyse

Die massenspektrometrische Analyse von Mischungen organischer Substanzen mit mehr als 10—15 unbekannten Komponenten ist schwierig und zeitraubend. Trennt man zuvor die komplexen Mischungen durch Gas-flüssig-Chromatographie auf, so kommt man zu Fraktionen, die auch mit billigen Geräten leicht und genau analysierbar sind. R. S. Gohlke[1] schlägt zur schnelleren Analyse vor, ein Flugzeit-Massenspektrometer direkt an das Chromatographiergerät anzuschließen. Die Verwendung eines IR-Spektrographen an Stelle des Massenspektrometers bietet kaum Vorteile, da für die ganzen Mengen Mikrozellen mit weniger als 1 Tr. Inhalt benötigt werden, was die Handhabung sehr erschwert. Bei dem verwendeten Massenspektrometer (Bendix Aviation Corp., Cincinnati), Typ 12—100, wird das Spektrum von Masse 0 bis 6000 in der Sekunde 2000mal abgetastet. Die erhaltenen Spektren und Intensitäten entsprechen denen, die mit Massenspektrometern mit magnetischer Ablenkung erhalten werden, auch die Genauigkeit ist befriedigend.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 535—541 (1959). The Dow Chem. Co., Midland, Mich. (USA). J. Rasch

Zur gravimetrischen bromometrischen Jodzahl-Bestimmung sowie zur quantitativen Bestimmung von Substitutionen läßt sich nach W. Heidbink[1] mit Erfolg das zur Ermittlung von Wasser und anderen flüchtigen Bestandteilen bestens

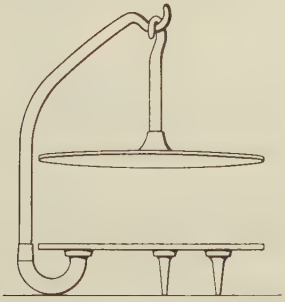


Abb. 1a

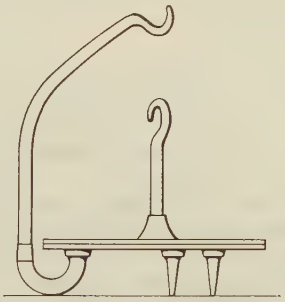


Abb. 1b

Abb. 1a. Plan-Wägeglas während des Trocknens nach Heidbink. Abb. 1b. Plan-Wägeglas während des Wägens nach Heidbink

bewährte Plan-Wägeglas[2] (Abb. 1) verwenden. 100 mg Probe werden zwischen zwei kreisrunden mattierten Glasscheiben von 6 cm ⌀ eingeschlossen und gewogen. Dann wird bromiert und wieder gewogen[3]. — *Bromierungsapparatur* (Abb. 2). Die Bromierungskammer *A* besteht aus einer Porzellanschale mit Schliffrand und einem aufgeschliffenen Glasteil mit 2 Normalschlifftuben. In den mittleren Tubus ist die Brom-Einleitungsvorrichtung *1* mit den Hähnen *6* und *7* eingeführt, in der sich auch der Bromvorrat befindet. Diese Vorrichtung steht durch das Trockentürmchen *2* ständig mit der Außenluft in Verbindung. In dem seitlichen Tubus steckt, mittels Schliff, ein größerer Trockenturm *3* mit einem Glashahn *4*. Die Bromierungskammer *A* ist durch Vakuumschlauch mit einer Woulffschen Flasche *B* mit drei Tuben verbunden. Der mittlere Tubus trägt einen Glashahn *5*. Die Sicherheitsflasche *B* ist ihrerseits durch Schlauch mit der Waschflasche *C* verbunden, und von dieser führt ein Vakuumschlauch zu einer Wasserstrahlpumpe. Die Trockentürme sind mit Glasfritten versehen. Auf diesen befindet sich eine etwa 5 mm hohe Schicht von granulierter Aktivkohle, die durch etwas Watte in ihrer Lage festgehalten wird.

Der übrige Raum ist mit Blaugel gefüllt. Die Bromeinleitungsvorrichtung enthält einen Vorrat von etwa 10 ml Brom. Die Menge an Brom wird bei der ersten Beschickung und den Nachfüllungen immer so bemessen, daß das Lufteinleitungsrohr nicht in das Brom eintaucht. Das Brom ist mit einer etwa 20 mm hohen Schicht von konz. Phosphorsäure überschichtet. Es können mit der Apparatur vier Bestimmungen gleichzeitig durchgeführt werden. — *Arbeitsweise.* Die in üblicher Weise

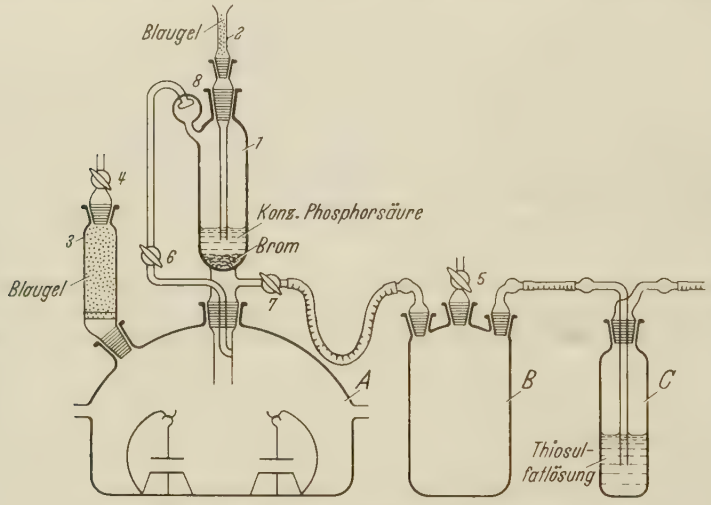


Abb. 2. Bromierungsapparatur nach HEIDBRINK

mit der Probe beschickten Plan-Wägegläser werden in offenem Zustand in die Schale der Kammer *A* gestellt und das Oberteil wieder aufgesetzt. Dann werden die Hähne *4*, *5* und *6* geschlossen, *7* geöffnet und die Kammer durch die Wasserstrahlpumpe unter Vakuum gesetzt. Dann wird Hahn *7* geschlossen und Hahn *6* langsam geöffnet, bis ein Strom von Luftblasen durch die Phosphorsäure perlt. Dadurch wird das Brom aufgerührt, so daß der Luftstrom eine hohe Konzentration an trockenen Bromdämpfen mit sich in die Kammer führt. Der Tropfenfänger *8* sorgt dafür, daß keine hochgeschleuderten Tropfen von Brom oder Säure mitgerissen werden. Die Kammer ist in wenigen Sekunden ganz mit dunkelroten Bromdämpfen angefüllt. Schließt man Hahn *6*, bevor das Vakuum ganz aufgehoben ist, so verhindert man mit Sicherheit, daß während der Bromierung etwa Brom aus dem Schliffrand zwischen Schale und Oberteil in die Laboratoriumsluft entweicht. Sobald man die Bromierung für beendet hält, wird bei laufender Pumpe Hahn *7* geöffnet. In dem sich erneut einstellenden Vakuum wandert der sich ausdehnende Bromdampf teilweise in die Woulffsche Flasche und weiter in die Waschflasche, wo er durch eine alkalische Thiosulfatlösung (25 g Natriumthiosulfat und 20 g Natriumhydroxyd in 100 ml) völlig gebunden wird. Nachdem sich das Vakuum wieder eingestellt hat, öffnet man Hahn *4*. Die Außenluft strömt mit Vehemenz in die Kammer, wirbelt den Rest der Bromdämpfe auf und transportiert sie endlich in die Waschflasche. Durch abwechselndes Evakuieren und Einlassen von Luft durch Schließen und Öffnen von Hahn *4* ist in 2—3 min alles Brom aus der Kammer entfernt. Nach Öffnen von Hahn *4* und *5* kann man die Wasserstrahlpumpe abstellen und die Plan-Wägegläser der Apparatur entnehmen. Die Gläser werden im

Trockenschrank etwa 5 min auf 50° C erwärmt und anschließend im geschlossenen Zustand im Exsiccator erkalten gelassen. — Unter den beschriebenen Bedingungen geht die Bromaddition sehr schnell vonstatten, so daß man den Bromdampf selbst in ungünstigen Fällen nur einige Minuten einwirken läßt. Innerhalb dieser Zeit finden bei Jodzahlbestimmungen keine unerwünschten Substitutionen statt. Dagegen kann bei leicht bromierbaren, aromatischen Verbindungen (z. B. Salicylsäuremonoglykolester) mit der gleichen Methode Kernwasserstoff quantitativ substituiert werden. — Eine besondere Anwendung der Plan-Wägeglas-Methode ergibt sich bei der Analyse von wasserhaltigen Emulsionen, bei denen Wasser und Jodzahl nacheinander aus einer Einwaage bestimmt werden können.

[1] Fette u. Seifen **61**, 194—199 (1959). Chem. Fabrik Gödecke & Co., Berlin. — [2] Schmalfuss, H.: Fette u. Seifen **2**, 87 (1952). — [4] Becker, P.: Z. angew. Chem. **36**, 539 (1923). H. Garschagen

Massenspektrometrischer Nachweis freier Methylradikale. N. N. Dogramadži und K. F. Zmbov[1] untersuchten mit der Eltentonschen Technik[2] das Auftreten von Radikalen bei der elektrodenlosen Hochfrequenzentladung (1 kV, 100 mA, 10 MHz bei 0,2—0,8 Torr) in Methan. Es konnte eine deutliche Vergrößerung des $m/e = 15$-Peaks festgestellt werden, wenn die Entladung brannte (CH_3-Radikal). Ein sicherer Nachweis des CH_2-Radikals gelang jedoch nicht.

[1] Bull. Inst. nuclear Sci. „Boris Kidrich" **9**, 105—109 (1959). Inst. Nuclear Sci. „Boris Kidrich", Belgrad (Jugoslawien). — [2] Eltenton, G. C.: J. chem. Physics **10**, 403 (1942); **15**, 455 (1947); J. physic. Colloid. Chem. **52**, 463 (1948). J. Rasch

Eine neue Variante der Alkoxylgruppenbestimmung beschreibt K. Hozumi[1]. Die Probe wird in üblicher Weise mit Jodwasserstoffsäure erhitzt und das überdestillierte Alkyljodid durch ein auf 400—500° C erhitztes, durchscheinendes Quarzabsorptionsgefäß, welches mit 2 g porösen Silbergranalien gefüllt ist, geleitet. Das Alkyljodid wird hierbei zersetzt, das freigemachte Jod an Silber gebunden und gravimetrisch bestimmt. Die Silberfüllung kann etwa 100—150mal hintereinander benutzt werden. Bei Durchleiten von Luft (10 ml/min) können Methoxylgruppen quantitativ innerhalb 40, Äthoxylgruppen innerhalb 60 min abdestilliert werden.

[1] J. pharmac. Soc. Jap. **79**, 237—241 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Pharmac. Inst., Med. Fac., Univ. Kyoto (Japan). H. Garschagen

Die polarographische Analyse der Reaktionsprodukte bei der Nitrierung von Alkanen mit Stickstoffdioxyd beschreiben A. P. Ballod, S. I. Molčanova, I. V. Patcevič, A. V. Topčiev und V. Ja. Štern[1]. Es gelingt, jeweils die Summe der Nitroparaffine, der Alkylnitrite und der höheren Aldehyde sowie Formaldehyd sowohl bei Abwesenheit als auch in Gegenwart von NO_2 zu bestimmen. Verff. verwenden folgende Leitsalzlösungen: *a) in Abwesenheit von NO_2*: Formaldehyd, Acetaldehyd, Alkylnitrate, Alkylnitrite: 0,2 m LiOH bei 0° C. Nitroparaffine: 0,2 m NaOH + 0,2 m NaH_2PO_4 (p_H 6—7) bei 20° C. — *b) In Gegenwart von NO_2*: Nitroparaffine: 0,2 n NaOH + 0,2 m NaH_2PO_4 (p_H 6—7). Formaldehyd: 0,2 m LiOH, 0° C, (nur bei geringen NO_3^--Konzentrationen!); Alkylnitrate + -nitrite: 0,2 m NaOH + 0,2 m NaH_2PO_4, 0° C; Entlüften der Grundlösung vor Zugabe der Probe, da sonst Verluste zu erwarten sind. Verff. konnten erstmalig in 0,2 m LiOH das Polarogramm der Methylnitrilsäure aufnehmen, welches zwei Stufen bei —0,6 und —1,1 Volt aufweist. In 0,2 m NaOH + NaH_2PO_4 bei p_H 5—7 tritt nur eine Stufe bei —0,25 bis —0,3 Volt auf.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 188—197 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Erdölchem. Synthese, Akad. Wiss., Moskau (UdSSR). H. Wunderlich

Die Bestimmung von Nitrit in organischen quaternären Ammoniumnitriten kann nach J. V. KILLHEFFER und E. JUNGERMANN[1] nach der Methode von A. I. VOGEL[2] durchgeführt werden, wenn als Lösungsmittel N,N-Dimethylformamid verwendet wird. VOGEL bestimmt das Nitrit in anorganischem Material, indem er in wäßriger Lösung mit überschüssigem Chloramin T zu Nitrat oxydiert und den Überschuß des Oxydationsmittels jodometrisch titriert. Das Lösungsmittel N,N-Dimethylformamid ist genügend hydrophil, daß die Titration auch mit Thiosulfat durchgeführt werden kann. — *Arbeitsweise.* Eine genau gewogene Probe von etwa 0,6 g wird in einem 300 ml-Erlenmeyer-Schliffkolben mit 25 ml Dimethylformamid (gegebenenfalls unter Zusatz von 10 ml Diäthyläther) bedeckt. Man mischt und versetzt mit 1 ml Eisessig und 10 ml 0,5 n Chloramin T-Reagenslösung in Dimethylformamid. Nach dem Durchmischen läßt man 15 min im Dunklen stehen, gibt dann 5 ml gesätt. wäßrige Kaliumjodidlösung zu und titriert mit 0,1 n wäßriger Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der gelben Färbung. Stärke kann in diesem Lösungsmittel nicht verwendet werden. Die erhaltenen Werte sind auf 0,3% genau.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 581—582 (1959). Armour Chem. Div., Chicago, Ill. (USA). — [2] Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, S. 357, Longmans Green, New York, 1944. MARGOT ZIMMERMANN

Zur Identifizierung der flüchtigen Thioalkohole (C_1—C_5) durch Papierchromatographie beschreiben A. JACOT-GUILLARMOD und P. CESCHINI[1] eine neue Methode. Es wird hierzu die Reaktion zwischen den Thioalkoholen und Acroleïn ausgenützt. — *Arbeitsweise.* Die Mischung der Thioalkohole, etwa 20—100 mg, unter Umständen in Pentan gelöst, wird in Gegenwart von 1—5 mg Kupferacetat mit einem Überschuß (100—500 mg) Acroleïn versetzt. Nach einigen Stunden Reaktionszeit wird das Gemisch vom Acroleïn-Überschuß befreit. Anschließend stellt man in alkoholischer Lösung die Dinitrophenylhydrazone her, die dann abfiltriert werden. Die Lösung dieses Stoffgemisches in Chloroform wird chromatographiert. Das Papier Nr. 2040 A (Schl. & Sch.) wird mit Dimethylformamid (25%) in Alkohol imprägniert und 15—20 min an der Luft getrocknet. Als Laufmittel wird Cyclohexan, das bei 25° C mit Dimethylformamid gesättigt ist, verwendet. Es wandert etwa 40 cm in 5 Std. Es wird in der üblichen Weise chromatographiert. Die Flecken werden durch Besprühen mit 10%iger Kalilauge besser sichtbar.

[1] Helv. chim. Acta **42**, 713—715 (1959). Battelle Memorial Inst., Genf (Schweiz). D. JENTZSCH

Über den Nachweis und die Bestimmung von Thiosulfinsäureestern [RS(O)SR] berichten J. F. CARSON und F. F. WONG[1]. Versetzt man die zu prüfende Lösung mit N-Äthylmaleinimid (N-ethylmaleimide) in Isopropanol und anschließend mit Kaliumhydroxyd im gleichen Lösungsmittel, so erhält man bei Anwesenheit von Thiosulfinsäureestern eine rosarote Färbung. Die Reaktion ist auch als Tüpfeltest durchzuführen. Disulfide reagieren nicht, während Thiosulfonsäureester unterschiedliche Reaktion zeigen. Einige aromatische Thiosulfonsäureester geben keine Färbung, aliphatische dagegen Färbungen mit wechselnden Intensitäten. Zur colorimetrischen Bestimmung werden 0,5—5 μMol Thiosulfinsäureester in 1 ml Isopropanol mit 1 ml 0,05 m N-Äthylmaleinimidlösung in Isopropanol versetzt. Unmittelbar danach wird 1 ml 0,25 n Kaliumhydroxydlösung in Isopropanol zugegeben. Zwischen der 10.—18. min nach Reagenszugabe, wird die Absorption bei 510 mμ gemessen und die Thiosulfinsäureesterkonzentration einer unter gleichen Bedingungen aufgestellten Eichkurve entnommen.

[1] Nature (London) **183**, 1673 (1959). Western Regional Res. Lab., Albany, Calif. (USA). H. ZIMMER

Massenspektrometrische Analyse aliphatischer Amide. J. A. Gilpin[1] bestimmte die Massenspektrogramme von insgesamt *35 verschiedenen primären, sekundären und tertiären aliphatischen Amiden*. Damit ist es möglich, ein unbekanntes aliphatisches Amid zu analysieren. Der Peak mit der höchsten Masse ergibt das Molekulargewicht. Entfällt der stärkste Ionenstrom auf die $C_nH_{2n+1}NO$-Serie ($m/e = 59$, 115 usf.), so entspricht das zugehörige Ion der Spaltung einer zum Carbonyl β-ständigen C-C-Bindung unter Anlagerung von Wasserstoff. Ist $n = 2$ und $m/e = 95$, so liegt ein primäres Amid vor. Ist $n > 2$, so kann ein sekundäres oder tertiäres Amid vorhanden sein. Fällt der stärkste Ionenstrom in die $C_nH_{2n+2}N$-Gruppe ($m/e = 30$, 58, 86, 100 usf.), so kann dies auf einer Spaltung der N-C und der zum N β-ständigen C—C-Bindung beruhen. Ein Maximum bei $n = 1$ ($m/e = 30$) zeigt ein sekundäres Amid an, sonst weist, bei höheren n-Werten, ein maximaler Peak in der $CnH_{2n+2}N$-Gruppe auf ein tertiäres Amid hin.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 935—939 (1959). The Dow Chem. Co, Midland, Mich. (USA). J. Rasch

Organische Chlorverbindungen. G. W. Warren, L. J. Priestley jr., J. F. Haskin und V. A. Yarborough[1] beschreiben gaschromatographische Analysen verschiedener *Mischungen folgender Chlor enthaltender Substanzen*: *1,2-Dichloräthan* (enthält als Nebenprodukte Mono-, Di- Tri- und Tetrachlorderivate des Äthans und Äthylens), *Tetrachlorkohlenstoff + Chloroform* (enthält unter anderem Dichlormethan, 1,1- und 1,2-Dichloräthan) und *1-Chlorbutan* (enthält isomere Butylalkohole und n-Butanol). Chromatogramme und Tabellen werden angegeben. Letztere enthalten Vergleiche mit massenspektrometrischen Analysen, Analysenfehler und untere Nachweisgrenzen der einzelnen Komponenten. — *Apparatur.* Es wurde ein Gaschromatograph Modell 154 (Perkin-Elmer) verwendet. Die Proben (0,01—0,02 ml) wurden mit Spritzen aufgegeben. Als Schreiber diente ein 10 mV Recorder (Brown). Die Zonenflächen wurden mit einem Ott-Planimeter bestimmt. — *Arbeitsweise.* Alle Säulen hatten eine Länge von 2 m und einen inneren Durchmesser von 4,7 mm. Für die ersten beiden Gemische diente Paraffin (Esso household wax) auf Celite 545 (30%) als stationäre Phase. Die Arbeitstemperaturen lagen zwischen 65° und 90° C. Die Strömungsgeschwindigkeiten betrugen 100—200 ml/min Helium. Für 1-Chlorbutan wurde die Säule A (Perkin-Elmer, Didecylphthalat) verwendet.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1013—1016 (1959). Union Carbide Chem. Co, South Charleston, W. Va. (USA). D. Jentzsch

Eine neue Methode zur Bestimmung von 2-Alkanonen, n-Alkanalen, 2-Alkenalen und 2,4-Alkadienalen mit bis zu 12—14 C-Atomen nebeneinander beschreiben A. M. Gaddis und R. Ellis[1]. Die Carbonylverbindungen werden in ihre 2,4-Dinitrophenylhydrazone[2] übergeführt und auf unbehandeltem Whatman-Papier Nr. 1 75 min lang aufsteigend mit Petroläther (37—40 °C) chromatographiert. Die entstehenden 4 Flecke werden extrahiert und nach früher beschriebenen Angaben[3] auf vaselinepräpariertem Papier mit wäßrigem Methanol chromatographiert. Hierbei ungetrennte Flecken werden nach Überführung auf propylenglykolgetränktes Papier mit Skellysolve-C(91—95° C)-Methanol chromatographiert. Neben der Probe läßt man jeweils Teste mitlaufen. Aceton, Äthanal, Propanal, Butanal und Propenal können nicht eindeutig ermittelt werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 870—875 (1959). U.S.Dpt. Agric. Beltsville, Md. (USA). — [2] Iddles, H. A., A. W. Low, B. D. Rosen u. R. T. Hart: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 102 (1939); vgl. diese Z. **124**, 446 (1942). — [3] Ellis, R., A. M. Gaddis u. G. T. Currie: Analyt. Chemistry **30**, 475 (1958); vgl. diese Z. **167**, 128 (1959). H. Garschagen

Eine neue Mikromethode zur Trennung und Identifizierung von n-Alkanalen, 2-Alkanonen, 2-Alkenalen und 2,4-Alkadienalen beschreiben M. Nonaka, E. L. Pippen und G. F. Bailey[1]. Die Substanzen werden in 2,4-Dinitrophenylhydrazone übergeführt[2,3] und nach W. S. Lynn jr., L. A. Steele und E. Staple[4] 15,5 Std lang auf Whatman-Papier Nr. 1, das mit einer 10%igen 2-Phenoxyäthanollösung in Aceton getränkt wurde, absteigend mit 2-Phenoxyäthanol-gesättigtem n-Heptan chromatographiert. Die Flecken werden ausgeschnitten und spektrophotometrisch untersucht. Im UV-Bereich haben die 4 Verbindungsklassen charakteristische Spektren, mit deren Hilfe jeweils noch 5 μg erfaßt werden können. Bei unbekannten Substanzen ist eine säulenchromatographische Vortrennung erforderlich.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 875—877 (1959). U.S.Dept. Agric., Albany, Calif. (USA). — [2] Pippen, E. L., E. J. Eyring u. M. Nonaka: Analyt. Chemistry **29**, 1305 (1957); vgl. diese Z. **162**, 442 (1958). — [3] Pippen, E. L., M. Nonaka, F. T. Jones u. F. Stitt: Food Res. **23**, 103 (1958). — [4] Analyt. Chemistry **28**, 132 (1956); vgl. diese Z. **153**, 43 (1956). H. Garschagen

Über die Trennung und Identifizierung von Peroxyden durch Papierchromatographie berichten J. Cartlidge und C. F. H. Tipper[1]. Läßt man die Probe mit n-Butanol-Äther-Wasser (10 : 10 : 1) als Fließmittel auf Whatman-Papier Nr. 3 zwischen Glasplatten wandern, so kann man nach dem Besprühen mit Eisen(II)-rhodanidlösung das freie H_2O_2 durch Rotfärbung erkennen (R_f 0,50). Die Erfassungsgrenze liegt bei 20 μg. Tränkt man das Papier vorher mit einer 5%igen Lösung von Siliconöl in Petroläther (Siedepunkt 80°—100° C), trocknet 1 Std bei 110° C, verwendet Wasser-Äthanol-Chloroform (20 : 17 : 2) als Fließmittel und läßt zwischen Glasplatten, die mit Siliconöl bestrichen sind, wandern, so zeigen die verschiedenen Peroxyde verschiedene R_f-Werte, z. B. *H_2O_2 0,68*; *Peroxyessigsäure 0,85*; *Peroxyhexansäure 0,32*; *Di-tert.-butylperoxyd 0,34*; *Di-n-heptylperoxyd 0,02*; *$Me_3COOCH(OH)Me$ 0,80*; *$[MeCH(OH)O]_2$ 0,88*; *$(Me_3COO)_2CHMe$ 0,49*. Chromatographiert man schließlich die Probe mit einer 5%igen Lösung von Äther in Petroläther auf Papier, welches mit einer 20%igen Lösung von Äthylenglykol in Aceton getränkt und dann im Luftstrom getrocknet wurde und entwickelt zwischen Platten, die ebenfalls mit Silicon behandelt sind, so wandern Wasserstoffperoxyd und Peroxysäuren nicht, wohl aber *tert.-Butylhydroperoxyd (R_f 0,22)*, *n-Heptylhydroperoxyd (0,75)*, *Di-tert.-butylperoxyd (0,60)* und *Di-n-heptylperoxyd (0,61)*. — Weitere Trennungen können durch Änderung des Lösungsmittels erreicht werden. Zur besseren Identifizierung ist es oft günstig, das Chromatogramm erst mit einer verd. Lösung von o-Toluidin und Mohrschem Salz in verd. Essigsäure zu besprühen.

[1] Chem. and Ind. **1959**, 852—853. Univ. Liverpool (England). G. Denk

Gaschromatographische Analysen der Produkte von drei verschiedenen Aldolkondensationen beschreiben G. W. Warren, W. J. Lambdin, J. F. Haskin und V. A. Yarborough[1]. Es werden kondensiert: *a) Acetaldehyd* mit *Butyraldehyd* *b) Isobutyraldehyd* mit *Butyraldehyd* und *c) Isobutyraldehyd* mit *Propionaldehyd*. Die Hauptkomponenten dieser Mischungen können mit einer Genauigkeit von $\pm$ 4% bestimmt werden. Die Nachweisgrenze der Nebenprodukte liegt zwischen 100 ppm (Butyraldehyd) und 1000 ppm (2-Äthyl-2-hexanal). Chromatogramme und Tabellen geben Einzelheiten wieder, unter anderem ein Schema der möglichen Reaktionen bei der Kondensation. — *Apparatur*. Als Gaschromatograph diente ein modifiziertes Fraktometer Modell 154 (Perkin-Elmer). Die Säulen waren bei einem inneren Durchmesser von 4,7 mm 2 m lang. Als Schreiber diente ein 10 mV-Recorder (Brown). Die Zonenflächen wurden mit einem Ott-Planimeter bestimmt. — *Arbeitsweise*. Als stationäre Phase wurde Di-(2-äthylhexyl)phthalat (30%) auf Celite 545 (80—100 mesh)

für die Mischungen a) und b) verwendet. Bei der Mischung c) diente Paraffin als stationäre Phase. Die Arbeitstemperaturen betrugen 140° C (a und b) bzw. 120° C (c). Die Strömungsgeschwindigkeiten des Heliums lagen bei 100 ml/min. Die Probenaufgabe (0,01 ml) erfolgte mit einer Spritze.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1016—1019 (1959). Union Carbide Chem. Co, South Charleston, W.Va. D. JENTZSCH

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Acetaldehyd haben E. W. MALMBERG, B. WEINSTEIN, D. L. FISHEL und R. A. KRAUSE[1] angegeben. Der Aldehyd wird mit Azobenzol-p-phenylhydrazinsulfonsäure kondensiert und die entstandene Lösung (deren Farbe an einer Stelle im Text als rot, an einer anderen Stelle als lavendelblau bezeichnet wird) mit Standardlösungen bekannter Konzentration verglichen. — *Arbeitsweise. a) bei 25 µg Aldehyd/ml* 0,05 ml der wäßrigen Lösung werden mit 0,35—0,40 ml Reagens (20 mg Azobenzolphenylhydrazinsulfonsäure + 100 ml Wasser, 5 min erwärmt und filtriert) und 0,20 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Man erwärmt 30 sec in einem kochenden Wasserbad und kühlt 45 sec mit Eiswasser. Dann fügt man 0,15 ml Äthanol sowie soviel Chloroform dazu, bis sich eine untere Schicht bildet. Nach Zugabe von 0,25 ml konz. Salzsäure schüttelt man kräftig durch und läßt die Emulsion 45 sec unter Eiskühlung absitzen. Die Menge des Aldehyds wird durch Vergleich mit vorher hergestellten Standardlösungen oder mit einer Farbskala ermittelt. *b) bei 1—5 µg Aldehyd/ml.* Zu 1 ml der Testlösung gibt man 0,75 ml der obigen Reagenslösung und 0,40 ml konz. Schwefelsäure. Man erhitzt 60 sec im Wasserbad und kühlt 60 sec im Eisbad. Dann fügt man 0,50 ml Äthanol, 0,50 ml Chloroform und 0,50 ml konz. Salzsäure hinzu und schüttelt. Nach dem Absitzen der Emulsion bestimmt man die Menge des Aldehyds wie oben durch Farbvergleich. — Das Verfahren eignet sich auch zur Aldehydbestimmung in *Luft*. — Noch 0,5 µg Acetaldehyd können erfaßt werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 210—213. State Univ., Columbus, Ohio (USA). G. KAINZ

Zur Identifizierung und zur quantitativen Bestimmung von Fettsäuren und Fettsäuregemischen aus gesättigten Fettsäuren von Caprylsäure bis Stearinsäure schlägt CH. SASS[1] die potentiometrische Fällungstitration mit Silbernitrat vor. Bei Anwendung von 1,4-Dioxan als Lösungsmittel und einem genügend empfindlichen Anzeigeinstrument (Ablesegenauigkeit 1 mV) können reine Fettsäuren auf $\pm$ 1%, Fettsäuregemische auf $\pm$ 2—3% genau bestimmt werden. Bei der Titration beginnt zuerst die höchste Fettsäure als Silbersalz auszufallen, die niedrigste Säure mit dem leichtest löslichen Ag-Salz fällt zuletzt. Die einzelnen Säuren sind durch scharfe Knicke auf der Titrationskurve gekennzeichnet. Durch eine einzige Titration lassen sich z. B. Stearin-, Palmitin-, Myristin-, Laurin-, Caprin- und Caprylsäure nebeneinander bestimmen. Ölsäure (unter 25% Gehalt) und andere ungesättigte Säuren werden nicht erfaßt. Das Verfahren eignet sich ausgezeichnet dazu, unbekannte Fettsäuregemische zu identifizieren. Man führt dazu 2 (oder mehr) Bestimmungen mit der gleichen Einwaage aus und setzt bei der zweiten Titration eine gewisse Menge einer reinen bekannten Fettsäure zu. Aus der Änderung eines Kurvenbogens auf der Titrationskurve läßt sich dann erkennen, zu welcher Fettsäure dieses Kurvenstück gehört. — *Ausführung.* Als Indicatorelektrode dient ein Silberdraht, die Verbindung mit der gesätt. Kalomelelektrode erfolgt durch einen mit gesätt. Kaliumnitratlösung gefüllten Heber. Die Einwaage, die je nach den vorliegenden hochmolekularen Fettsäuren bzw. Fettsäuregemischen zwischen 0,12 und 0,25 g schwankt, wird in etwa 5 ml 1,4-Dioxan gelöst, mit 0,5 n alkohol. Kalilauge gegen Phenolphthalein auf deutlich Rot titriert und mit dest. Wasser auf 250 ml

aufgefüllt. Um die Fettsäuren vollständig in Seifen zu überführen, wird die Lösung etwas erwärmt. Ein geringer Überschuß an Lauge ist nötig, um durch Hydrolyse eintretende Fehler auszuschalten. Die nun als Seifen vorliegenden Fettsäuren werden unter Rühren (Magnetrührer) mit 0,1 n Silbernitratlösung, 0,25 ml-weise titriert. Die Titrierflüssigkeit muß tropfenweise zugegeben werden. Die Temperatur der Seifenlösung, bei der titriert werden muß, richtet sich nach der zu bestimmenden Fettsäure, 70—80° C bei Stearinsäure, Zimmertemperatur bei Laurinsäure, 0° C bei Caprin- und Caprylsäure.

[1] Fette u. Seifen **61**, 93—95 (1959). REWO, Chem. Fabrik G. m. b. H., Steinau (Krs. Schlüchtern). JOHANNA SEPP

Mit dem Nachweis und der Messung von cis-Doppelbindungen in Fettsäuren beschäftigen sich R. T. HOLMAN, S. ENER und P. R. EDMONDSON[1]. Die Verff. stellen fest, daß die Extinktion bei 2,15 μ spezifisch für cis-Doppelbindungen ist. Aus der Extinktion bei dieser Wellenlänge kann auch der Gehalt an cis-Verbindung berechnet werden. Substanzen, die eine trans-Doppelbindung oder eine Acetylenbindung besitzen, absorbieren nicht im gleichen Bereich. Hingegen weisen konjugierte ungesättigte Systeme eine schwache Absorption auf. Endständige Doppelbindungen besitzen spezifische Absorptionen bei 2,12, 2,17 und 2,23 μ und stören deshalb. Der Betrag an trans-Doppelbindungen kann aus dem Maximum bei 10,36 μ ermittelt werden, während die Jodzahl den Gesamtbetrag an cis- und trans-Doppelbindungen angibt. Als Beispiel wird die Menge an cis- und trans-Doppelbindungen während einer Hydrierung verfolgt. — *Arbeitsweise.* Das IR-Spektrum wird mit 20%igen Lösungen der Probe in Tetrachlorkohlenstoff unter Verwendung von 1 cm-Quarzküvetten aufgenommen. Die optische Dichte wird aus der Höhe des Zackens bei 2,15 μ berechnet. Als Grundlinie wird die Tangente benützt, die durch die beiden benachbarten Minima bei 2,10 und 2,21 μ hindurchgeht. Die Menge der trans-Verbindung wird mit einer Quarzoptik bei 10,36 μ gemessen; hierzu wird die Probe in Schwefelkohlenstoff gelöst (1,0 g in 10 ml). Die Zahl Mole cis-Bindungen je Kilogramm Probe berechnet sich nach der Formel: $0{,}76\ (k \cdot 10^4) - 0{,}96$.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **80**, 72—79 (1959). Univ. Austin und Minneapolis, Minn. (USA). G. KAINZ

Zur Mikrobestimmung von Ameisensäure wird diese nach O. A. GUAGNINI und E. E. VONESCH[1] in den Äthylester überführt, der in vorgelegte ammoniakalische Hydroxylaminlösung destilliert und dort photometrisch als Eisen(III)-chelatverbindung bestimmt wird. 2 μg Ameisensäure können auf diese Art in 4 ml Lösung nachgewiesen werden. Die quantitative Bestimmung gelingt in 50—500 μg Ameisensäure oder Formiaten. Das Verfahren kann zur *Bestimmung von Ameisensäure in verschiedenen Lebensmitteln* mit Erfolg angewendet werden. Andere Carboxylsäuren, α-Ketosäuren, Aldehyde und reduzierende Zucker stören nicht. — *Ausführung.* Man gibt in ein Mikrodestillationsrohr nicht mehr als 1 ml Probe und fügt 0,4 ml 6 n Schwefelsäure und 3—4 ml 95%iges Äthanol (esterfrei) zu. In das Auffanggerät gibt man 0,3 ml Hydroxylaminreagens (siehe unten) und 1 Tr. konz. Ammoniak und erwärmt unter Durchleiten von Luft im Wasserbad auf 70° C. Die Vorlagen werden in Eiswasser gekühlt. Man destilliert in 10 min 1,5—2 ml über, versetzt mit 4 ml Eisen(III)-perchloratreagens (siehe unten), füllt mit Äthanol auf 10 ml auf und photometriert nach 5 min bei 520 mμ. — *Hydroxylaminreagens.* Man löst 7 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 85 ml 70%igem Äthanol, neutralisiert mit 40%iger Natronlauge gegen Phenolphthalein, entfärbt mit 1 Tr. verd. Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. — *Eisen(III)perchloratreagens.* Man löst 0,8 g Eisen (p. a.) in 10 ml

70%iger Perchlorsäure, verdünnt mit 10 ml Wasser und füllt mit Äthanol auf 100 ml auf. 5 ml dieser Lösung werden mit 10 ml 70%iger Perchlorsäure versetzt und mit 95%igem Äthanol auf 100 ml ergänzt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 372–381. Gabinete Químico de la Policía Federal, u. Facultad de Agronomia y Veterinaria, Buenos Aires, Argentinien. IRMGARD PFITZER

Zur Bestimmung von Ricinelaidinsäure (trans-12-Hydroxy-9-octadecensäure) und ihrem Methylester in Gemischen mit Cis-Isomeren benutzen M. A. MCCUTCHON, R. T. O'CONNOR, E. F. DUPRE, L. A. GOLDBLATT und W. G. BICKFORD[1] die Infrarotspektroskopie. Die Trans-Verbindungen weisen nämlich bei 10,27 μ ein Absorptionsmaximum auf, die Cis-Isomeren hingegen nicht. Bei Ricinelaidinsäure wird dieses Maximum allerdings durch die Bande der Carboxylgruppe bei 10,6 μ etwas beeinflußt. Das Beersche Gesetz ist bis 25 g/l erfüllt. — *Arbeitsweise.* Zur Analyse wird die Probe in Schwefelkohlenstoff gelöst und das IR-Spektrum im Bereiche von 9—12 μ aufgenommen. Als Standardsubstanzen werden benutzt: von den Trans-Verbindungen: Ricinelaidinsäure (I) und ihr Methylester (II), von den Cis-Verbindungen Ricinolsäure. Die Absorption von I beträgt 0,558 und die von II 0,482. Die gemessene Absorption wird bei II auf die Grundlinie korrigiert, die von 10,02 bis 10,59 μ gezogen wird. Die korrigierte Absorption A = log (Prozent Transmission beim Maximum/Prozent Transmission bei der Grundlinie). Der Prozentgehalt an II berechnet sich nach der Gleichung: Prozent II = $100 \cdot A/0{,}374 \cdot b \cdot c$. Darin bedeuten: b die Weglänge der Zelle in Zentimeter, c die Konzentration der Lösung in Gramm/Liter und 0,374 die auf die Grundlinie korrigierte Absorption von II. — Bei I ist eine Korrektur auf die Grundlinie wegen der störenden Carboxylbande bei 10,6 μ nicht möglich. Die Korrektur wird daher auf die Absorption der Cis-Verbindungen (Ricinolsäure) bezogen. Prozentgehalt von I = $(a - 0{,}146) \cdot 100/0{,}558 - 0{,}146$. Hierbei ist a die Absorption der Probe bei 10,27 μ; 0,146 ist die Absorption von Ricinolsäure und 0,558 die Absorption von I.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **36**, 115—118 (1959). Southern Reg. Res. Lab. New Orleans, Louisiana (USA). G. KAINZ

Die gaschromatographische Trennung von Fettsäureestern in normalen und capillaren (Golay) Trennsäulen in Verbindung mit einem Makro- und Mikro-Argondetektor beschreiben S. R. LIPSKY, R. A. LANDOWNE und J. E. LOVELOCK[1]. Beim Arbeiten mit Capillarsäulen (60 m lang, 0,2 mm innerer Durchmesser, bedeckt mit Apiezon L, Arbeitstemperatur 240° C, Eingangsdruck 1,4 kg/cm²) ist es gelungen, eine Wirksamkeit von 171000 (für Methylbehenat) und 200000 (Methylarachidonat) theoretischen Böden zu erhalten. Zahlreiche Chromatogramme gestatten die beiden Säulentypen in ihrer Wirksamkeit zu vergleichen. Für die normalen Säulen dient Celite 545 als Trägermaterial (60—80 mesh), das mit dem Bernsteinsäurepolyester des Diäthylenglykols beladen ist. Die Wirkungsweise der beiden Argondetektoren wird im einzelnen beschrieben. Bei der größeren Ausführung soll es mit einer Radiumquelle von 50 μc (eingebettet in Silberfolie) möglich sein, etwa 10^{-14} Mol einer Substanz nachzuweisen, wobei das Signal-Rausch-Verhältnis 2:1 beträgt. Mit einer β-Strahlenquelle (z. B. 10 mc Strontium-90) geht das Rauschen auf $^1/_{10}$ zurück und die Empfindlichkeit ist 10mal größer, so daß 10^{-15} Mol nachweisbar werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 852—856 (1959). Yale Univ. School Med., New Haven, Conn. (USA). D. JENTZSCH

Zur photometrischen Bestimmung von Glyoxylsäure wird nach D. N. KRAMER, N. KLEIN und R. A. BASELICE[1] in Glyoxylsäurephenylhydrazon übergeführt, aus welchem unter milden Oxydationsbedingungen die intensiv gefärbte 1,5-Diphenylformazancarbonsäure entsteht. Alkohole, Ketone, Säuren und Ester

stören nicht. Das Verfahren kann durch geeignete Modifikation allgemein zur Bestimmung von Aldehyden herangezogen werden. — *Arbeitsweise.* In einem 15 ml-Prüfröhrchen versetzt man 2,5 ml zu untersuchende Glyoxylsäurelösung (10^{-4} bis 10^{-6} m) mit 2,5 ml 1%iger wäßriger Phenylhydrazinhydrochloridlösung (täglich frisch herstellen) und stellt 5 min in einen 110° C heißen Ofen. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur gibt man 2,5 ml konz. Salzsäure sowie 2,5 ml 1%ige Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung zu, schüttelt gut um und läßt 2 min stehen. Man photometriert bei 520 mμ gegen einen analog angesetzten Reagentienblindwert. Die Auswertung erfolgt mit einer Eichkurve, die in gleicher Weise mit wäßrigen Glyoxylsäuretestlösungen aufgestellt wird. Das Beersche Gesetz ist für Glyoxylsäurekonzentrationen von 10^{-4} bis 10^{-6} m erfüllt. In diesem Bereich beträgt die Genauigkeit der Methode $\pm$ 5%.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 250—252 (1959). Army Chem. Center, Md. (USA).

H. Garschagen

Zur Trennung von Ketosäuren schlägt F. Dobinson[1] vor, diese mit Essigester-Essigsäure-Wasser zu chromatographieren und mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin nachzuweisen. — *Arbeitsweise.* Die Probe wird auf Whatman-Papier Nr. 1 mit Essigester-Essigsäure-Wasser (60:25:15) chromatographiert. Nach dem Trocknen besprüht man mit einer gesätt. alkoholischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin, trocknet 5 min mit heißer Luft und besprüht dann mit einer 5%igen Lösung von Kaliumhydroxyd in 90%igem Äthanol. Die dabei entstehenden Hydrazone weisen verschiedene Farben auf. Die Derivate von α-Dicarbonylverbindungen variieren zwischen Hellblau bis Purpur. Die Derivate anderer Carbonylverbindungen geben gelbe, rote oder braune Flecke. Die R_f-Werte der Ketosäuren sind ähnlich den von Säuren, die keine Ketogruppe besitzen.

[1] Nature (London) **183**, 675 (1959). Coal Constitution Lab. Univ. Birmingham (England).

G. Kainz

Ein Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung von Glycerin in wäßriger Lösung beschreiben D. M. West und D. A. Skoog[1]. Glycerin wird in saurer Lösung mit Vanadin(V)-lösung zu Ameisensäure oxydiert. Der Überschuß an Oxydationsmittel wird mit Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung zurücktitriert. — *Ausführung.* 10 ml verd. Glycerinlösung werden mit 10,0 ml 0,3 n Ammoniummetavanadatlösung (siehe unten) versetzt, 1 Std im kochenden Wasserbad erhitzt, mit 100 ml Wasser verdünnt und nach dem Abkühlen mit 25 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Nach Zusatz von 3—5 Tr. N-Phenylanthranilsäure-Indicatorlösung (0,213 g Indicator + 30 ml 5%iger Natriumcarbonatlösung + Wasser auf 150 ml) wird mit etwa 0,12 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung zurücktitriert [48 g Eisen(II)-ammoniumsulfat-hexahydrat + 900 ml Wasser + 100 ml konz. Schwefelsäure (die Lösung kann mit Standard-Kaliumdichromatlösung eingestellt werden)]. Der Indicatorumschlag erfolgt von Violett nach Grün. Das Volumen der verbrauchten Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung soll zwischen 10% und 50% des Verbrauches gegen 10,0 ml Vanadatlösung betragen, da sonst die Ergebnisse nicht sehr genau sind. Beleganalysen und Vergleiche mit anderen Methoden zeigen, daß die erhaltenen Resultate brauchbar sind. — Zur *Herstellung der Vanadatlösung* löst man 33 g Ammoniummetavanadat in 900 ml Wasser und setzt 100 ml konz. Schwefelsäure zu. Wenn die Lösung getrübt ist, muß sie durch eine Glasfritte filtriert werden. Die Standardisierung kann gegen Mohrsches Salz oder Natriumoxalat in bekannter Weise erfolgen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 586—588 (1959). Univ. Stanford, Calif. (USA).

H. Zimmer